



Etude de l'ionisation et de la dissociation d'H₂O induites par collision avec des ions multichargés rapides

Sébastien Legendre

► To cite this version:

Sébastien Legendre. Etude de l'ionisation et de la dissociation d'H₂O induites par collision avec des ions multichargés rapides. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2006. Français. NNT : . tel-00090898

HAL Id: tel-00090898

<https://theses.hal.science/tel-00090898>

Submitted on 4 Sep 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE CAEN-BASSE NORMANDIE

U.F.R. DES SCIENCES

ECOLE DOCTORALE S.I.M.E.M

Thèse présentée par

Sébastien LEGENDRE

et soutenue

le 23 février 2006

En vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Milieux dilués et optique fondamentale

(Arrêté du 25 avril 2002)

Etude de l'ionisation et de la dissociation d'H₂O induites par collision avec des ions multichargés rapides

Membres du jury

Mme Karine WOHRER-BEROFF, Directrice de Recherche CNRS, Orsay

Rapporteur

M. Enio Frota DA SILVEIRA, Professeur des Universités, Rio de Janeiro (Brésil)

Rapporteur

M. Paul-Antoine HERVIEUX, Professeur des Universités, Strasbourg

M. Amine CASSIMI, Ingénieur CEA, Caen

M. Lamri ADOUI, Professeur des Universités, Caen

Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers dans le cadre d'un cofinancement C.E.A. - région Basse Normandie. Je remercie Monsieur Serge Bouffard, directeur du CIRIL, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

J'exprime à Karine Wohrer-Beroff et Enio Frota Da Silveira ma profonde reconnaissance pour avoir accepté d'être membres du jury et avoir écrit un rapport dans des délais aussi courts. Je remercie également Paul-Antoine Hervieux qui a accepté d'être président du jury.

J'exprime ma plus profonde gratitude à Lamri Adoui d'avoir dirigé cette thèse. Les discussions, scientifiques ou non, et le temps qu'il m'a accordé, en dépit de ses autres responsabilités scientifiques, ont été pour moi un soutien décisif. Je tiens à saluer ici son optimisme et son soutien, tant sur le plan scientifique qu'humain.

Je remercie Amine Cassimi pour l'écoute et les conseils qu'il m'a apporté durant cette thèse.

Je tiens également à remercier Jean-Yves Chesnel et Nikolaus Stolterfoht grâce auxquels mon séjour au Hahn Meitner Institut de Berlin fut un vrai plaisir.

Ce travail n'aurait bien évidemment pas pu se dérouler sans l'aide et le soutien du personnel technique et administratif ainsi que des chercheuses et chercheurs. Je tiens à remercier particulièrement Jean Marc Ramillon, Thierry Been et Patrick Guinement pour leur bonne humeur communicative lors des pauses café.

J'exprime ma profonde gratitude à Eric Giglio pour son aide précieuse et son amitié pendant ces trois années.

Je tiens également à saluer mes collègues de thèse pour leur enthousiasme, les discussions (parfois presque 'scientifiques') et les divers échanges d'opinion. Je remercie plus particulièrement Medhi Tarisien, Guillaume Laurent, Mickael Mélot, Omar Kamalou, Julie Douady, Tomoko Muranaka, Muriel Ferry, Jérôme Lenoir et surtout Aurégane Audren qui a réussi me supporter pendant trois ans !

J'exprime également mes remerciements à Frédéric Ansart, Frédéric Deprez et Mickael Merlin avec qui j'ai passé des 'grands moments' au cours de ces dernières années.

Pour terminer, je tiens à remercier mes parents pour leur soutien inconditionnel et leur aide si précieuse.

Table des matières

Introduction	1
1 État des lieux	5
1.1 Processus élémentaires relatifs à l'interaction ion-molécule : Généralités . .	5
1.1.1 Processus primaires	5
1.1.2 Processus de dissociation	8
1.2 Interaction ion rapide-molécule : État des lieux	11
1.2.1 Temps de vols en coïncidence : rapport de branchement, section efficaces et KER	11
1.2.1.1 Rapports de branchement et mesure des sections efficaces d'ionisation	15
1.2.1.2 Mesures du KER	19
1.2.2 Apport des techniques d'imagerie	22
1.2.3 Dynamique de réaction	26
1.2.4 Processus primaires	29
1.2.4.1 Comparaison haute énergie-basse énergie	29
1.2.4.2 Etude d'effets d'orientation	31
1.2.4.3 Émission électronique	33
1.3 Définition du sujet d'étude	34
1.3.1 Contribution à la compréhension de la phase physique de la radio- lyse de l'eau	35
1.3.2 Effet isotopique sur la fragmentation de molécules	39
2 Dispositif expérimental	43
2.1 Les ions lourds du GANIL	44
2.1.1 Principe général	44
2.1.2 Structure temporelle du faisceau	45
2.2 Production de la cible	45
2.2.1 Production d'un jet supersonique	45
2.2.1.1 Caractéristiques d'un jet supersonique	45
2.2.1.2 Mécanismes de production d'un jet supersonique	46

2.2.1.3	Structure du jet supersonique	47
2.2.2	Production de la molécule	50
2.2.2.1	Molécule d'eau	50
2.2.2.2	Molécule HDO	50
2.2.3	Mécanisme de production des agrégats	51
2.2.3.1	Approche qualitative	51
2.2.3.2	Les différentes formes de distribution rencontrées	52
2.2.3.3	Valeur moyenne de la distribution d'agrégats et loi d'Hagena	53
2.2.4	Influence des paramètres de la source sur la production d'agrégats	54
2.2.4.1	Influence de la température	55
2.2.4.2	Influence de la tuyère	57
2.2.4.3	Utilisation d'un gaz porteur	59
2.3	Principe de la détection	60
2.3.1	Principe du spectromètre	60
2.3.2	La mesure du temps de vol	63
2.3.2.1	Principe de la mesure	63
2.3.2.2	Efficacité de détection	64
2.3.3	Localisation de l'arrivée des ions sur le détecteur	64
2.3.3.1	Principe de la mesure	64
2.3.3.2	Elimination du bruit	66
2.3.4	Synchronisation des signaux	67
2.4	Chaîne d'acquisition	67
2.4.1	Les codeurs	68
2.4.1.1	Le TDC	68
2.4.1.2	Le QDC	68
2.4.2	Le trigger	69
2.4.2.1	Rôle du trigger	69
2.4.2.2	Schéma du trigger	69
2.5	Conclusion	70
3	Analyse des données	73
3.1	Traitement des données et obtention des observables	74
3.1.1	Traitement des données obtenues durant l'acquisition	74
3.1.1.1	Mise en forme des données	74
3.1.1.2	Etape d'analyse	74
3.1.2	Obtention des paramètres physiques de l'expérience	75
3.1.2.1	Détermination de la position	75
3.1.2.2	Détermination du temps de vol	76
3.1.3	Obtention des observables physiques	77

3.1.3.1	Identification des voies de dissociation	77
3.1.3.2	Obtention des vecteurs vitesses des fragments	80
3.2	Etalonnage de l'expérience	80
3.2.1	Détermination de l'origine temporelle	80
3.2.2	Détermination du facteur de conversion <i>temps-position</i>	82
3.2.3	Détermination du champ électrique	82
3.2.4	Détermination du point de collision	83
3.2.4.1	Origine selon l'axe Oz	84
3.2.4.2	Origine selon axe Oy	85
3.2.5	Détermination de la vitesse du jet	86
3.3	Evaluation de l'efficacité réelle du détecteur	87
3.3.1	Efficacité de collection du détecteur	87
3.3.2	Efficacité intrinsèque des galettes	88
3.3.3	Efficacité temporelle	90
3.4	Incertitude sur la mesure des énergies	92
3.4.1	Influence de la résolution du temps de vol	92
3.4.1.1	Influence due au pas de codage du TDC	92
3.4.1.2	Influence due à la résolution de la prise de temps	92
3.4.2	Influence de l'incertitude du point de collision	93
4	Résultats et interprétation	95
4.1	Contribution expérimentale à la phase physique de la radiolyse de l'eau	96
4.1.1	Identification des voies de fragmentation et détermination des rap- ports de branchement	96
4.1.1.1	Voies de fragmentation de H_2O^{4+}	97
4.1.1.2	Voie de fragmentation de H_2O^{3+}	97
4.1.1.3	Voies de fragmentation de H_2O^{2+}	97
4.1.1.4	Voies de fragmentation de H_2O^+	99
4.1.1.5	Récapitulatif des nombres d'événements et rapports de branchement	99
4.1.2	Sections efficaces relatives et conséquences sur les simulations de la radiolyse de l'eau liquide	101
4.2	Dynamique de la fragmentation de la molécule d'eau	104
4.2.1	Fragmentation de H_2O^{3+}	105
4.2.2	Fragmentation de H_2O^{4+}	110
4.2.3	Fragmentation de H_2O^{2+}	112
4.2.3.1	Dissociation partielle vers $H^+ + OH^+$	112
4.2.3.2	Atomisation vers $H^+ + O^+ + H$	117
4.2.4	Atomisation vers $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + H^+ + O$	121

4.3	Effet isotopique	125
4.3.1	Observations expérimentales	125
4.3.2	Modèle descriptif	127
4.4	Résultats préliminaires concernant l'ionisation et la dissociation d'agrégats d'eau	135
4.4.1	Spectroscopie par temps de vol	136
4.4.2	Multicoïncidences	139
Conclusion		143

Introduction

L'étude de la dissociation moléculaire induite par impact d'ion multichargé entre dans le cadre plus général de l'étude de l'interaction ion-matière. Les molécules fournissent un prototype particulièrement simple permettant d'étudier comment de l'énergie déposée sur le cortège électronique peut se transformer en énergie cinétique des noyaux conduisant dans le cas des matériaux, à la première étape des déplacements atomiques à l'origine de leur endommagement.

Le cas de la fragmentation de molécule induite par collision est généralement décrit comme un processus en deux étapes. Dans un premier temps, le temps d'interaction particulièrement court entre un projectile rapide et la cible moléculaire (de l'ordre de 10^{-17} s) permet de considérer les noyaux gelés durant le processus d'ionisation (les temps caractéristiques de vibration et de rotation sont de l'ordre de $T_{vib} = 10^{-14}$ - 10^{-12} s et $T_{rot} = 10^{-12}$ - 10^{-9} s). Il y a ainsi formation d'un ion moléculaire transitoire (éventuellement excité). Dans un second temps, la relaxation de l'énergie déposée conduit à la fragmentation de ce système la plupart du temps instable. Les fragments atomiques et moléculaires sont alors émis avec une énergie cinétique totale généralement appelée '*KER*' (pour '*Kinetic Energy Released*'), caractéristique des états peuplés avant dissociation.

Après de nombreuses études menées par spectroscopie de temps de vol en coïncidence au début des années 1990, le développement des techniques d'imagerie alliant mesure de temps de vol et localisation de particules chargées a relancé l'intérêt de l'étude de la fragmentation moléculaire. L'étude de la dynamique de la fragmentation de molécules est en effet rendue accessible par la mesure en coïncidence des quantités de mouvement de tous les fragments provenant de la dissociation, donnant ainsi accès aussi bien au processus primaire responsable de la fragmentation qu'à l'étape de relaxation de la molécule électroniquement excitée.

Ce travail s'inscrit dans un projet développé au sein de l'équipe '*Atomes, Molécules, Agrégats*' du CIRIL depuis une dizaine d'années visant à acquérir la description la plus fine possible de cette dynamique de dissociation. S'agissant de cette étude, l'attention s'est portée sur l'ionisation et la dissociation de la molécule d'eau. Les motivations concernant le choix de cette cible sont multiples.

La mesure des sections efficaces d'ionisation et des rapports de branchement entre les différentes voies de fragmentation intéressent le domaine de la simulation de la radiolyse

de l'eau liquide par des ions très chargés à vitesse intermédiaire (ions de grand pouvoir d'arrêt ou de forte valeur de Transfert d'Energie Linéique). La radiolyse de l'eau est un phénomène fondamental touchant des domaines allant de la mort cellulaire à la corrosion du système de refroidissement des centrales nucléaires. Les effets biologiques (mort cellulaire, mutagenèse et cancérogenèse) des radiations ionisantes résultent en majorité de modifications chimiques du matériel génétique. Les mécanismes impliqués sont essentiellement radicalaires bien que des processus d'excitation et d'ionisation moléculaires ne puissent être exclus. Deux processus fondamentaux sont distingués au niveau cellulaire. L'un fait intervenir l'interaction du rayonnement ionisant avec le substrat produisant l'éjection d'un électron qui, capturé par les bases de l'ADN, les modifie. Le second mécanisme d'action met en jeu les espèces réactives de l'oxygène, tel que le radical hydroxyle (OH), issues de la radiolyse de l'eau. Ainsi les cassures simples radio-induites de l'ADN proviennent de la rupture d'une liaison par un radical (réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical hydroxyle). De manière à obtenir des informations qualitatives sur la chimie de l'eau en phase liquide, il est important de comprendre, comment à partir de l'absorption de l'énergie du rayonnement ionisant, sont créés les radicaux et autres produits moléculaires à partir d'une molécule d'eau. Ces études concernant le processus primaire fournissent donc des valeurs numériques d'intérêt pour tenter de reproduire la phase physique de cette radiolyse (*i.e.* les premiers instants de la collision). Ces mesures même réalisées en phase gazeuse sont utiles dans la mesure où elles n'existent pas en phase liquide et qu'elles concernent un régime de forte interaction entre le projectile et la cible pour lequel les calculs théoriques sont pour la plupart à la limite de leur domaine de validité. La phase vapeur de l'eau est donc un matériau modèle de premier choix. Son étude donne des indications précieuses sur la radiolyse à l'échelle moléculaire. Les phénomènes de radiolyse en phase condensée sont évidemment très différents dans la mesure où il existe en phase condensée des effets spécifiques comme des effets de cage où les molécules environnantes peuvent empêcher certaines dissociations, des phénomènes de transfert de proton et de solvatation... Différentes simulations de type Monte-Carlo ont été réalisées sur des échelles de temps s'étendant de la femto à la micro-seconde [1, 2]. Ces travaux concernant essentiellement des TEL inférieurs à $100 \text{ keV}/\mu\text{m}$ reproduisent de façon satisfaisante l'ensemble des rendements radiolytiques mesurés des différentes espèces produites. Au-delà des ces valeurs de TEL, le rendement des espèces HO_2 (radical superoxide) ou de sa forme déprotonnée O_2^- n'est pas reproduite pas ces différentes simulations. De premières mesures de sections efficaces relatives de multi-ionisation de la molécule d'eau en phase gazeuse ont en effet mis en évidence un très fort taux de multi-ionisation dans le cas de projectiles à fort TEL (Xe^{44+} à $6,7 \text{ MeV}/A$, ce qui correspond à un TEL de $8 \text{ MeV}/\mu\text{m}$). Dans de telles conditions expérimentales, l'ionisation multiple peut en effet représenter jusque 35 % de l'ionisation totale. Ces résultats, qui restent à notre connaissance les seuls disponibles à ce jour, ont servi à valider entre autres les cal-

culs de type Monte-Carlo développés par C.Champion et collaborateurs.

Afin de simuler l'environnement immédiat d'une molécule d'eau en phase condensée, nous nous proposons également de réaliser une première étude de l'ionisation d'agrégats d'eau. Même petits, ces agrégats ont la particularité de posséder des distances entre plus proches voisins proches de celles de la phase condensée. Ils constituent donc un excellent intermédiaire entre les différentes phases ainsi étudiées. Une mesure 'complète' est évidemment ici beaucoup plus difficile puisque le jet supersonique utilisé pour produire une distribution en taille des agrégats. De premières mesures en coïncidence des fragments pourront néanmoins être réalisées.

Concernant la dynamique de la fragmentation, une attention particulière est portée à l'étude de la sélectivité de la rupture des liaisons chimiques dans le cas de cette molécule triatomique. La compréhension de cette sélectivité est importante dans la mesure où elle peut être à l'origine de l'initiation de certaines réactions chimiques. Nous étudierons pour mettre en évidence cette sélectivité le cas de la fragmentation de la molécule d'eau isotopique HOD , en comparant la rupture des liaisons $O-H$ et $O-D$ après ionisation de la molécule. Cette molécule est en effet connue pour être un prototype idéal pour de telles études (une littérature d'importance existe dans le cas de la dissociation de la molécule neutre induite par une association de deux lasers, l'un préparant un état vibrationnel excité du système, l'autre photodissociant celui-ci). Très peu de résultats ont en revanche été reportés quant à un tel effet isotopique consécutivement à la fragmentation de l'ion moléculaire HOD^{2+} auquel nous porterons un intérêt particulier. Une mesure à haute résolution des distributions d'énergie cinétique des fragments pour les différentes voies de dissociation de ce dication ainsi que le détail d'un calcul semi-classique nous permettront d'obtenir une explication qualitative de ce phénomène.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- le premier chapitre fera d'abord un état des lieux de l'interaction entre des ions multichargés de haute énergie et des molécules simples. Puis, nous présenterons les motivations justifiant le choix des différents systèmes de collision ;
- une présentation des techniques expérimentales utilisées sera effectuée dans le deuxième chapitre. Nous y décrirons le faisceau d'ion projectile, le générateur de cibles, le détecteur, ainsi que la chaîne d'électronique d'acquisition des signaux issus du détecteur ;
- le troisième chapitre détaillera les méthodes utilisées pour l'analyse des données expérimentales. Nous décrirons les différentes étapes de cette analyse telles que l'étalonnage où le calcul des observables ;
- nous détaillerons enfin dans le quatrième et dernier chapitre l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Chapitre 1

État des lieux

Sommaire

1.1	Processus élémentaires relatifs à l'interaction ion-molécule :	
	Généralités	5
1.1.1	Processus primaires	5
1.1.2	Processus de dissociation	8
1.2	Interaction ion rapide-molécule : État des lieux	11
1.2.1	Temps de vols en coïncidence : rapport de branchement, section efficaces et KER	11
1.2.2	Apport des techniques d'imagerie	22
1.2.3	Dynamique de réaction	26
1.2.4	Processus primaires	29
1.3	Définition du sujet d'étude	34
1.3.1	Contribution à la compréhension de la phase physique de la radiolyse de l'eau	35
1.3.2	Effet isotopique sur la fragmentation de molécules	39

1.1 Processus élémentaires relatifs à l'interaction ion-molécule : Généralités

1.1.1 Processus primaires

Lors des collisions ion-atome ou ion-molécule, une partie de l'énergie cinétique du projectile est transférée aux cortèges électroniques et il se produit un réarrangement des états d'un ou plusieurs électrons correspondant à des processus d'excitation, d'ionisation ou de capture.

Le paramètre pertinent pour rendre compte de l'intensité, moyennée sur le temps, du potentiel perturbateur, doit tenir compte du rapport des numéros atomiques des deux

partenaires (Z_p charge du projectile et Z_c charge ou numéro atomique de la cible) c'est à dire de l'asymétrie de la collision, ainsi que du rapport de la vitesse d'impact v_p à celle de l'électron actif v_e .

$$K = \frac{Z_p}{Z_c} \cdot \frac{v_p}{v_e} \quad (1.1)$$

La théorie des collisions distingue ainsi trois régimes différents selon la valeur de ce paramètre. On distingue en effet :

- la région dite '*perturbative*' pour $K \ll 1$; ce régime, aussi appelé régime coulombien, est atteint pour de grandes vitesses de collision ou pour des asymétries importantes ($Z_p/Z_c \ll 1$). Dans ce domaine, la transition électronique est attribuée à la perturbation (brève ou faible) créée par le projectile et la théorie des perturbations au premier ordre suppose que l'interaction coulombienne couple directement l'état initial de l'électron à son état final d'excitation ;

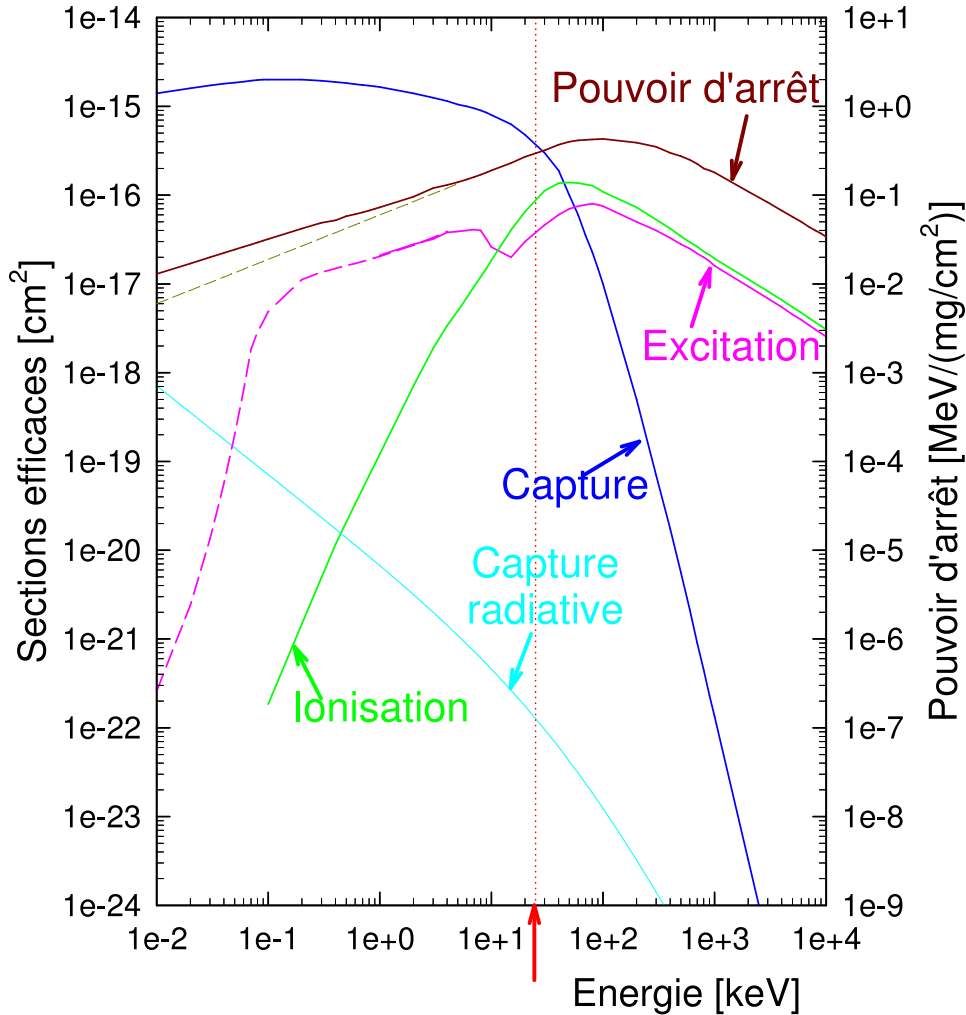


FIG. 1.1 – Sections efficaces des processus élémentaires en fonction de l'énergie du projectile pour une collision $p+H$ et pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie pour une collision $p+Al$ [3].

- la région dite de '*forte interaction*' pour $K \gg 1$; ce régime, aussi appelé régime

quasi-moléculaire, est atteint pour des vitesses de collision très inférieures à celle de l'électron actif, entre partenaires de charges nucléaires comparables ou non. La théorie est alors basée sur une description adiabatique des états électroniques s'ajustant progressivement au mouvement des noyaux. Il y aura donc formation d'une quasi-molécule transitoire et la probabilité pour que l'état final soit centré sur la cible ou le projectile sera approximativement du même ordre de grandeur ;

- la région dite '*intermédiaire*' pour $K \approx 1$. Ce domaine est celui dans lequel s'opère le passage de processus à une diffusion à des processus à plusieurs diffusions de l'électron. Celui-ci pourra, pour atteindre son état final, passer par des états intermédiaires centrés sur la cible ou sur le projectile. Dans ce domaine de vitesses, les sections efficaces des trois processus élémentaires sont toutes du même ordre de grandeur (figure 1.1). De plus, ce domaine de vitesse est celui correspondant au maximum du pouvoir d'arrêt des ions dans la matière. La nécessité d'une bonne description des mécanismes élémentaires dans ce domaine est donc importante, notamment dans le but de valider des lois d'échelle dans un domaine où les traitements théoriques complets sont très lourds.

Puisqu'il est parfois difficile de déterminer l'électron actif au cours des collisions ion-molécule, les '*collisionistes*' ont généralement tendance à employer plutôt le paramètre de Sommerfeld (défini comme $k = Z_p/v_p$) qui ne dépend que du projectile pour caractériser l'interaction. Une discussion des résultats en fonction de ce dernier paramètre sera d'autant plus pertinente que l'on effectuera une comparaison des résultats en changeant les paramètres charge et/ou vitesse du projectile pour une cible donnée.

La durée d'interaction entre un ion lourd multichargé rapide et une molécule est de l'ordre de 10^{-17} seconde, il s'agit d'un temps court comparé au temps caractéristique du mouvement des noyaux (et donc de dissociation de la molécule). Ainsi peut-on considérer qu'une molécule peut être ionisée sans que la (ou les) distance(s) internucléaire(s) n'ait eut le temps de changer, les noyaux sont alors gelés durant ce processus. On a alors affaire à une transition dite '*verticale*', ou de type Franck-Condon, représentée par une ligne verticale sur la figure 1.2.

Lorsque la molécule absorbe de l'énergie, elle passe d'un état électronique fondamental à un état excité. Le principe de Franck-Condon établit que cette transition s'effectue sans changement des coordonnées atomiques, de sorte que si les minima de l'état fondamental et de l'état excité (ou ionisé) sont décalés, la molécule peut se trouver sur un niveau vibrationnel plus élevé de l'état excité.

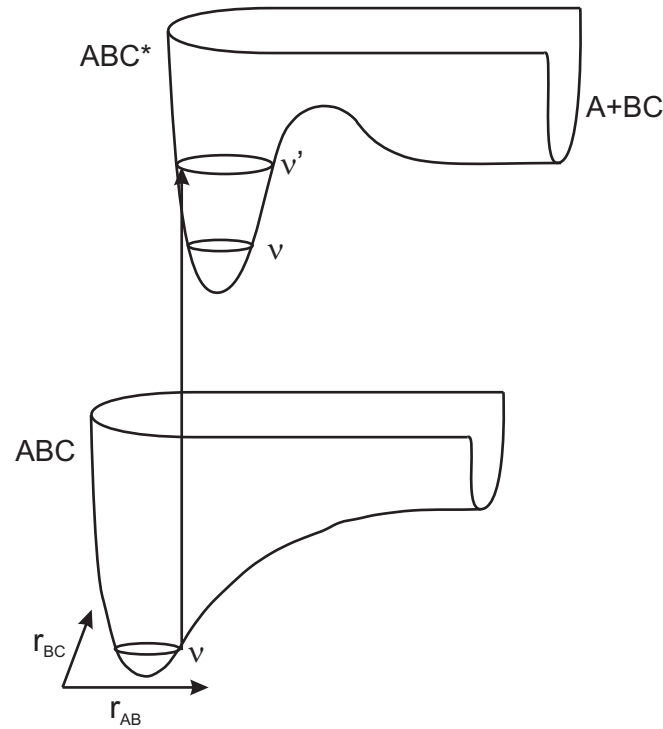


FIG. 1.2 – Principe d'une transition verticale de type Franck-Condon. Si les puits sont décalés, la molécule peut passer d'un état vibrationnel ν vers un état vibrationnel ν'

1.1.2 Processus de dissociation

Nous allons dans cette partie décrire succinctement comment nous pouvons caractériser le processus de dissociation en terme d'énergie libérée et en terme de rupture des liaisons.

Pour illustrer plus facilement les différents modèles, nous allons nous intéresser au cas d'une molécule diatomique AB. Le processus de fragmentation de la molécule AB est généralement décrit par un scénario en deux étapes :

- il y a, dans un premier temps, formation d'un ion moléculaire (éventuellement multi-chargé et excité) d'énergie E_f , sans modification de la distance internucléaire d'équilibre (R_0) de la molécule neutre ;
- puis, dans un second temps, fragmentation de la molécule et émission de fragments ioniques A^{q_A+} et B^{q_B+} avec une énergie cinétique dont la somme est couramment appelée '*KER*' (pour '*Kinetic Energy Release*').

Une première estimation de cette énergie cinétique totale est souvent réalisée en utilisant le modèle simple dit '*de l'explosion coulombienne*'. Dans cette approche, l'énergie est calculée comme étant égale à celle correspondant à la répulsion de charges ponctuelles, séparées de la distance internucléaire d'équilibre R_0 de la molécule dans son état fondamental. Cette énergie potentielle va être alors intégralement transformée en énergie cinétique (Fig.

1.3). Par exemple, dans le cas d'un ion moléculaire transitoire AB^{q+} se fragmentant en $AB^{q+} \rightarrow A^{q_A+} + B^{q_B+}$ avec q_A et $q_B, \neq 0$, l'énergie cinétique libérée s'écrit comme :

$$E_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_A q_B e^2}{R_0} \quad (1.2)$$

$$\text{soit } E_c \cong 14,4 \frac{q_A q_B}{R_0} \text{ avec } R_0 \text{ en } \quad (1.3)$$

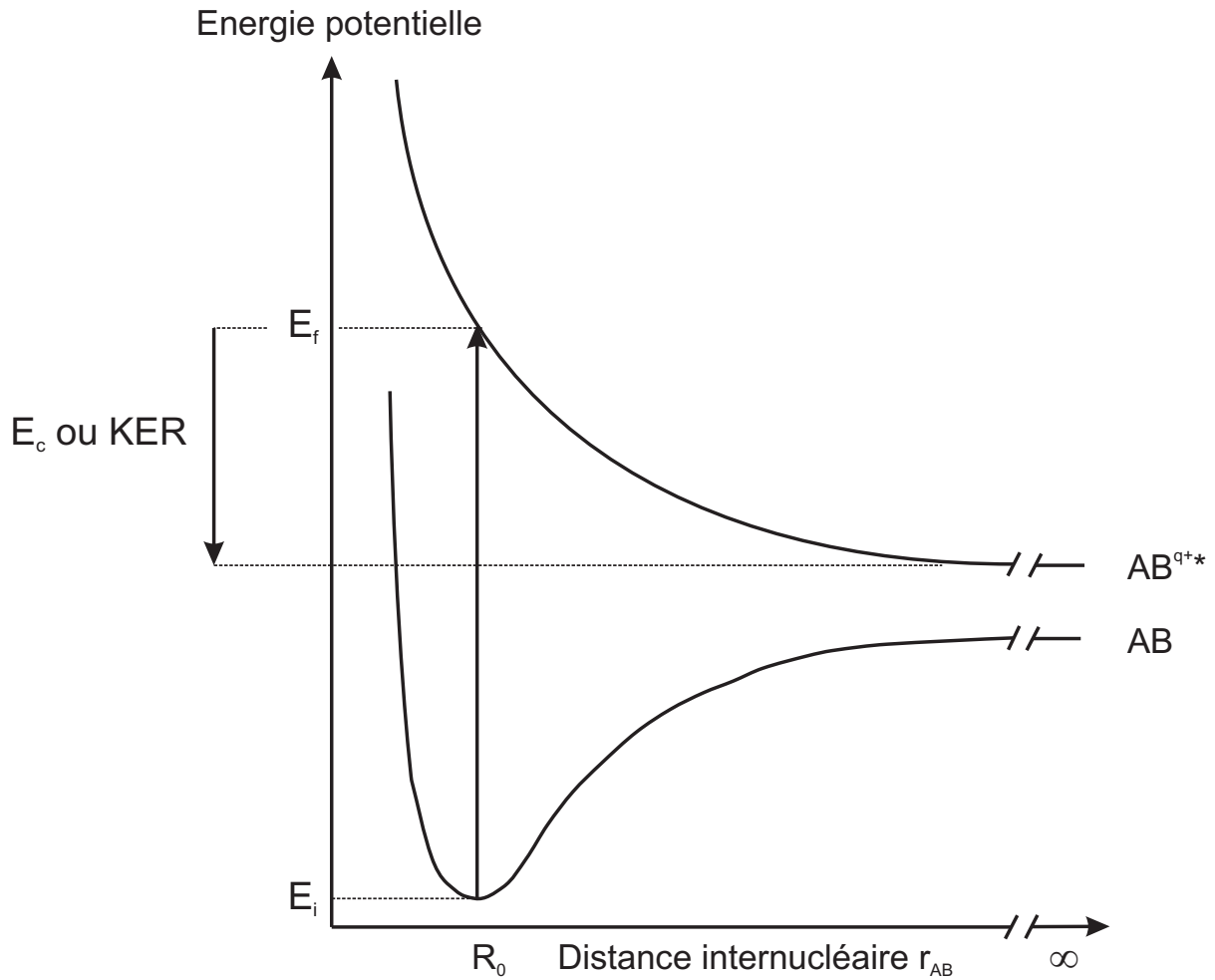
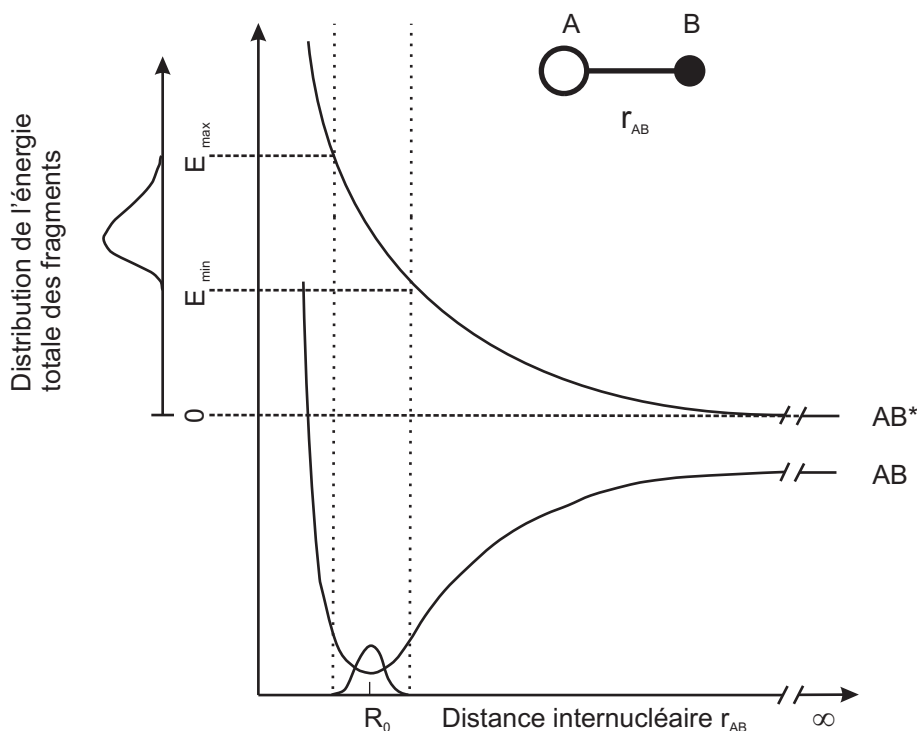


FIG. 1.3 – Calcul de la valeur moyenne du KER par la méthode de l'explosion coulombienne.

De la même façon, la largeur des distributions énergétiques des fragments est estimée par la *méthode des projections* développée par Coolidge *et al.* [4]

Dans cette approche, la largeur de la distribution de KER est calculée en projetant sur l'état final, la distribution de probabilité gaussienne de la distance internucléaire d'équilibre dans l'état initial (cf. figure 1.4)

FIG. 1.4 – *Principe de la méthode des projections.*

La fragmentation de molécules polyatomiques est évidemment plus compliquée à décrire. Dans ce cas, les couplages entre la rupture des différentes liaisons deviennent alors des paramètres supplémentaires intervenant dans la dynamique de la fragmentation. Par exemple, dès le cas d'une molécule triatomique ABC, on peut discerner deux schémas extrêmes de fragmentation : la fragmentation séquentielle où deux dissociations à deux corps se succèdent, indépendantes l'une de l'autre, et la fragmentation concertée où les ruptures de liaisons chimiques sont couplées et/ou simultanées [5]. De façon plus précise, on considère généralement la fragmentation comme étant séquentielle lorsque la rupture de la seconde liaison se produit à une distance telle, que l'influence du premier fragment ne se fait plus ressentir et que le temps séparant les deux ruptures de liaison Δt est plus grand que le temps caractéristique de la rotation libre de l'ion moléculaire intermédiaire τ_{rot} (voir au moins un ordre de grandeur plus grand). La répulsion coulombienne entre deux fragments ionisés demande environ 100-200 ps pour que la portée du potentiel coulombien entre A^+ et BC^{2+} devienne négligeable [6]. La fragmentation sera considérée comme concertée dans tous les autres cas. On distingue traditionnellement deux sous-catégories de fragmentation concertée :

- la fragmentation concertée synchrone ; elle correspond au cas où les liaisons AB et BC sont rompues strictement simultanément. Ces liaisons peuvent être symétriques et libérer ainsi chacune la même énergie lors de leur rupture, ou asymétriques.
- la fragmentation concertée asynchrone ; elle correspond à une fragmentation qui

s'effectue en deux étapes très fortement corrélées. Elle implique donc un étirement asymétrique de la molécule et un temps de vie de l'ion moléculaire intermédiaire inférieur à quelques picosecondes [7].

D'un point de vu expérimental, nous verrons ultérieurement que la description complète de la dynamique de la fragmentation de molécules triatomiques requiert donc une détection complète de tous les fragments.

L'analyse des résultats sera d'autant plus détaillée que l'on a de plus accès, d'un point de vue théorique, aux surfaces de potentiel des ions moléculaires correspondant.

1.2 Interaction ion rapide-molécule : État des lieux

1.2.1 Temps de vols en coïncidence : rapport de branchement, section efficaces et KER

Les premières études concernant l'ionisation de molécules simples par collision, avec des ions multichargés à vitesse intermédiaire ou grande, datent de 1986 par Tawara *et al.* [8]. Cette étude consistait à déterminer les états de charge des fragments produits lors de l'interaction entre une cible gazeuse de N_2 et des ions Ar^{12+} de 1,05 MeV/A ($k=1,85$). Cette expérience sans coïncidence a permis de démontrer le très fort pouvoir ionisant des ions multichargés. L'observation de fragments N^{5+} (voir même N^{6+}) (cf. figure 1.5) a amené les auteurs de cette étude à postuler que jusqu'à 10 (voir même 12 électrons) pouvaient être éjectés au cours d'une collision unique entre le projectile et la cible moléculaire.

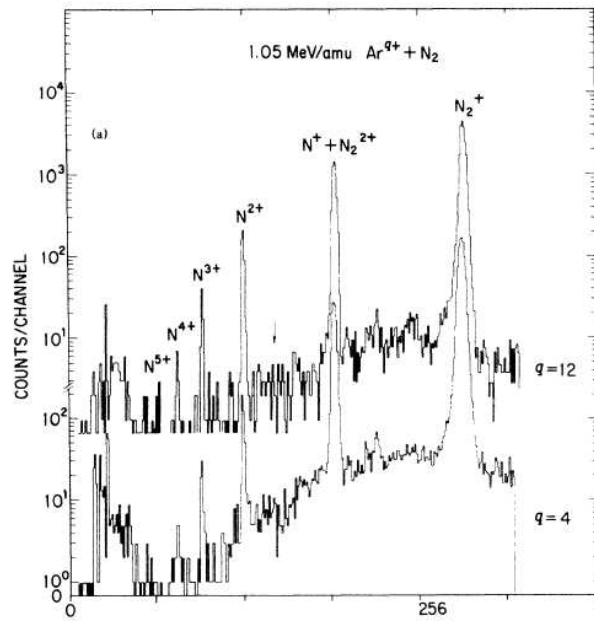


FIG. 1.5 – Spectre de temps de vol des fragments issus de l'interaction entre la molécule N_2 et l'ion Ar^{12+} à 1,05 MeV/a [8].

Ce type d'étude reposant sur la technique de mesure de temps de vol sans coïncidence ne donne lieu évidemment accès ni à l'identification des voies de dissociation, ni aux rapports de branchement entre ces voies. La détermination de ces grandeurs nécessite déjà l'utilisation de coïncidences. Dans une première étape Watson *et al.* [9,10] ont adapté la méthode dite '*PIPICO*' (PhotoIon - PhotoIon COïncidence) développée par Dujardin [11] dans le cas de la photoionisation de molécules à l'étude de la dissociation induite par des ions multichargés. Cette méthode consiste à mesurer le temps de vol en coïncidence des deux fragments. Elle permet, de procéder non seulement à l'identification des voies de dissociation mais également à la mesure des sections efficaces d'ionisation. Elle donne également accès à une estimation de la distribution d'énergie cinétique des fragments. En effet, si on enregistre au cours de chaque événement les temps de vol des ions créés (A^{qA+} et B^{qB+}), on peut alors construire un spectre bidimensionnel révélant les corrélations qui existent entre les différents temps et donc les différents ions (voir figure 1.6).

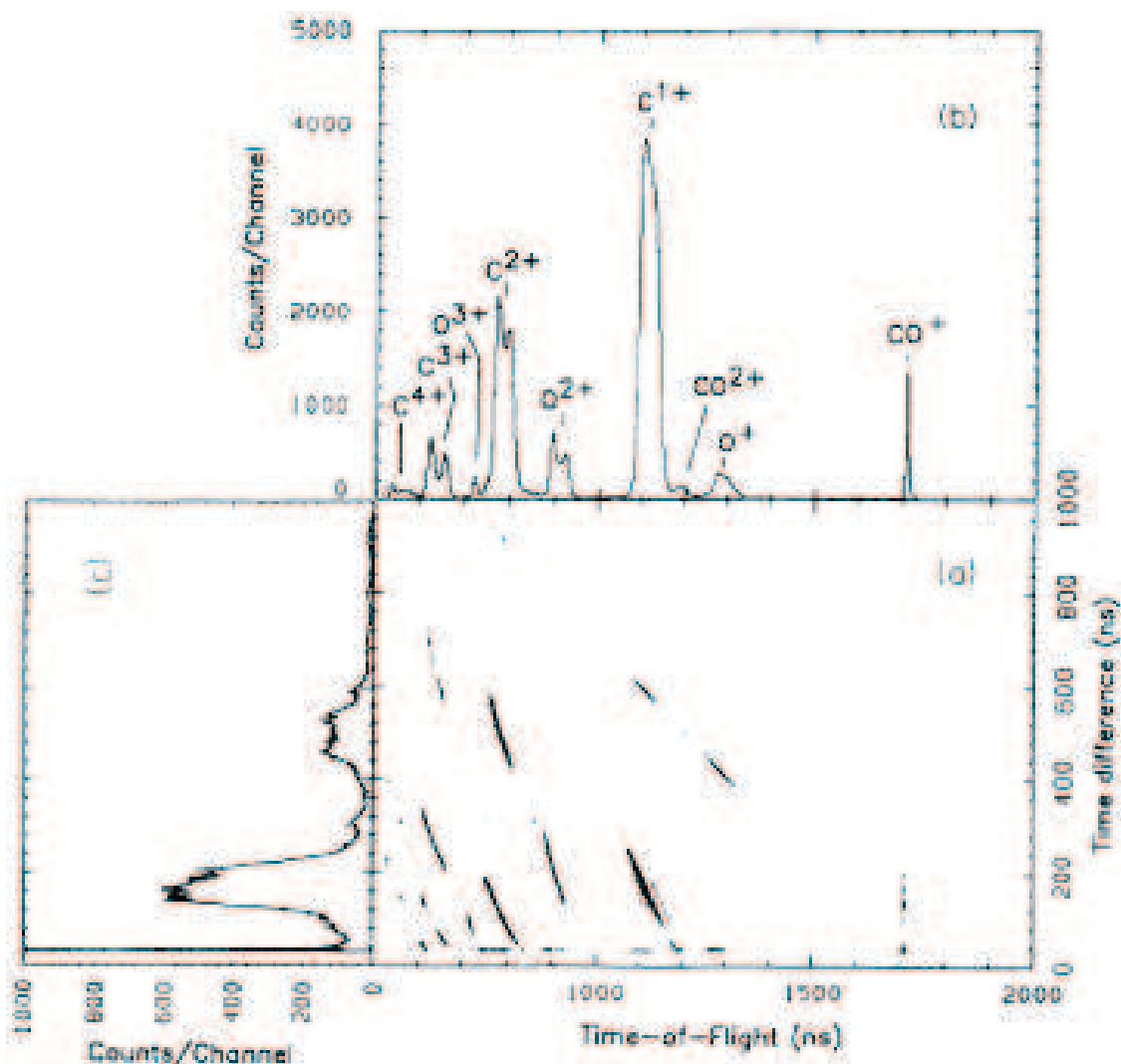


FIG. 1.6 – Temps de vol du premier fragment en fonction de la différence de temps de vol entre les deux fragments dans le cas de la collision entre CO et Ar^{14+} de 2,4 MeV/A [10].

Cette représentation permet d'ores et déjà de séparer et d'identifier chaque voie de dissociation.

Pour des raisons de conservation de la quantité de mouvement, ces coïncidences se trouvent dans cette représentation localisées sur de petits segments de droite (cf. figure 1.7) dont la longueur contient l'information sur l'énergie cinétique des fragments et la pente le rapport des charges entre les fragments (un calcul détaillé pourra être trouvé par exemple dans [12]).

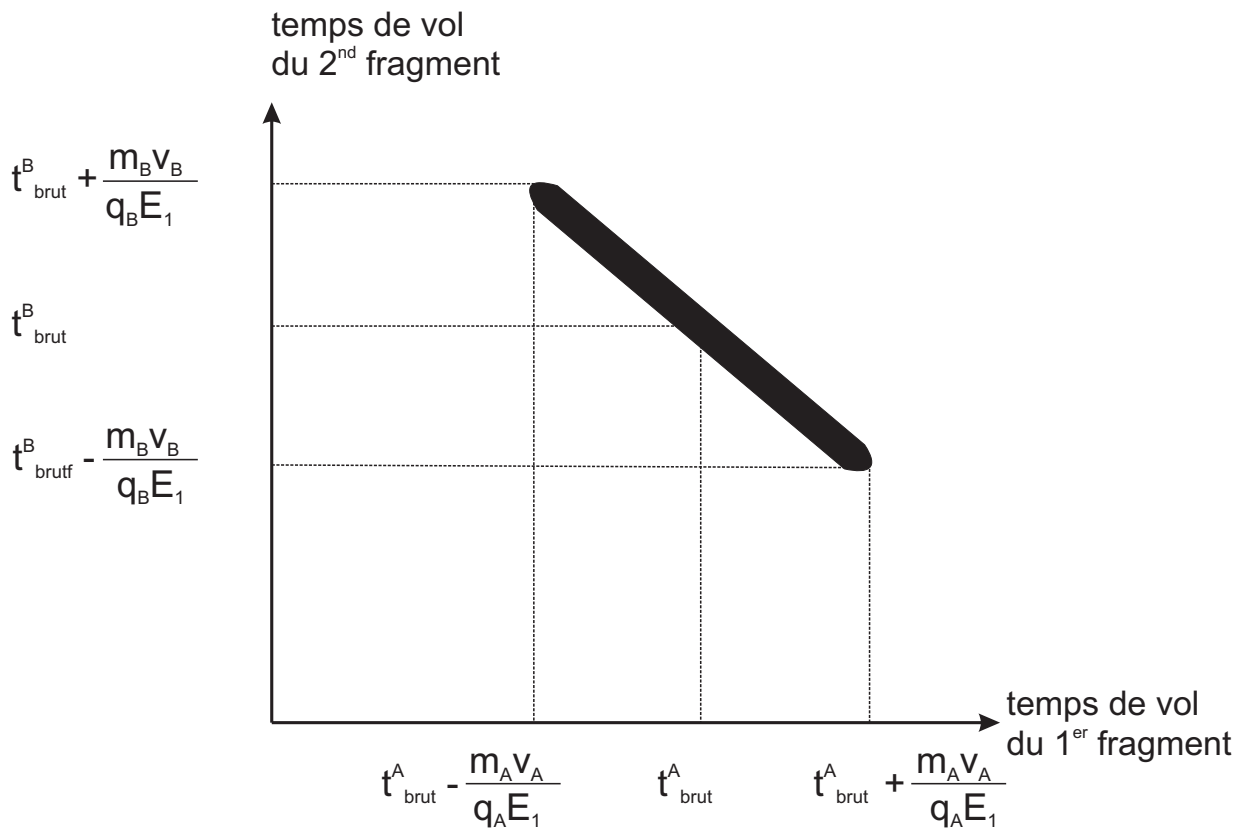


FIG. 1.7 – Représentation du spectre en coïncidence des temps de vol du premier et deuxième fragment lorsque la fragmentation est à deux corps. La conservation de la quantité de mouvement impose la corrélation entre les temps de vol des deux fragments.

De plus, une information quantitative concernant les rapports de branchement et les distributions d'énergie peut également être déduite de façon indirecte par la construction de la matrice de réponse du spectromètre et l'analyse des spectres de différence de temps de vol entre les deux fragments (voir figure 1.8). Cette étape est nécessaire notamment pour s'assurer d'une bonne maîtrise de l'efficacité de collection des différents fragments, celle-ci pouvant varier en fonction de leur charge, leur masse ou leur énergie.

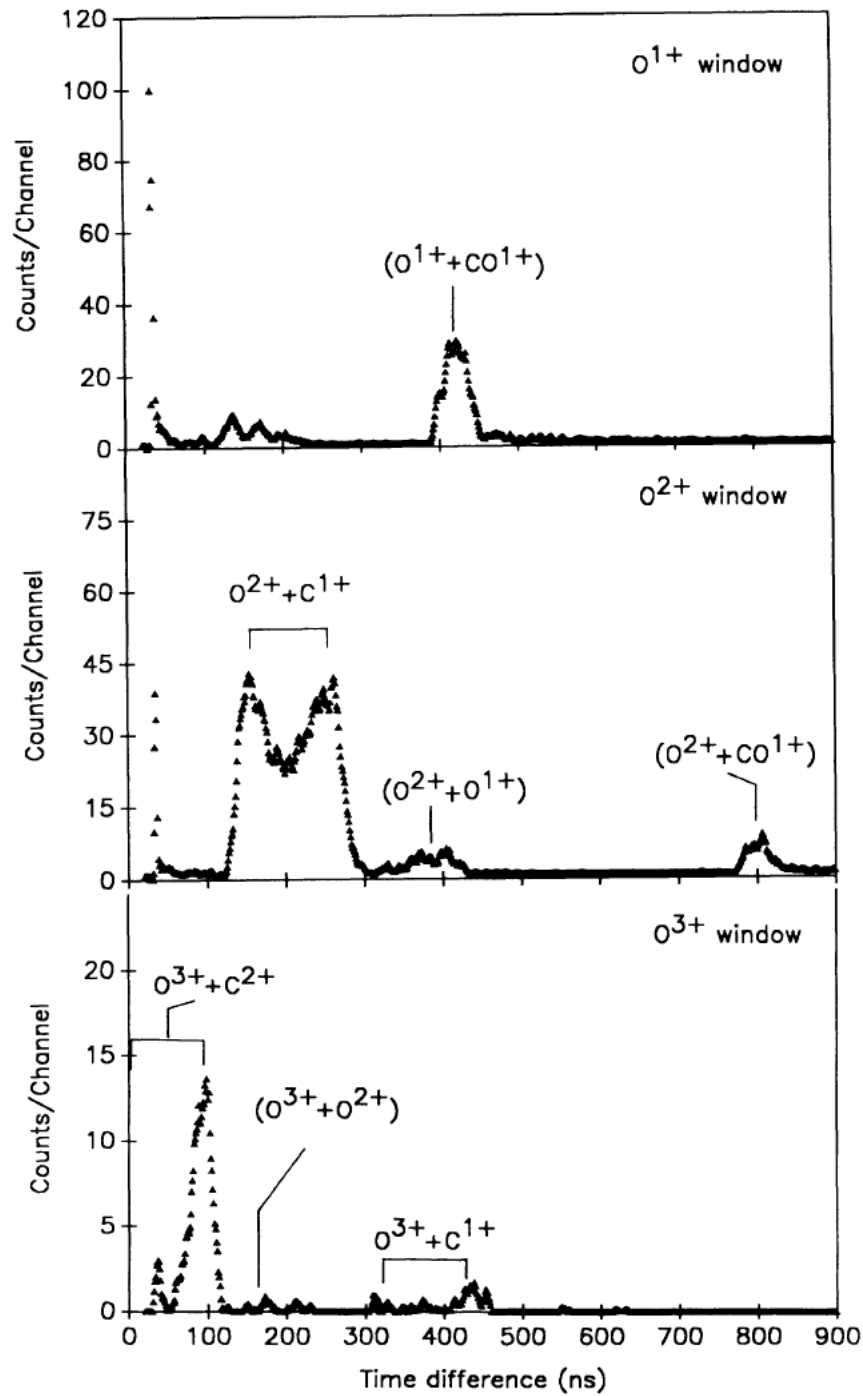


FIG. 1.8 – Différence de temps de vol entre les fragments issus de la collision entre CO et Ar^{14+} de 2,4 MeV/A pour différentes fenêtres de temps de vol du second fragment. On constate que lorsque l'état de charge des fragments augmente le pic correspondant à la différence de temps de vol se creuse. Cela correspond à la baisse de l'angle solide de collection [9].

En mesurant la différence de temps de vol entre le premier et le deuxième fragment détectés il est possible (en supposant qu'ils aient une émission isotrope), de déduire l'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation. La figure 1.9 présente un exemple typique de distribution de KER obtenue à partir des mesures de temps de vol en coïncidence

pour les voies de fragmentation C^+/O^+ et C^{2+}/O^+ dans le cas de la fragmentation de molécules de CO induite par impact d'ions Ar^{14+} de 2,4 MeV/A.

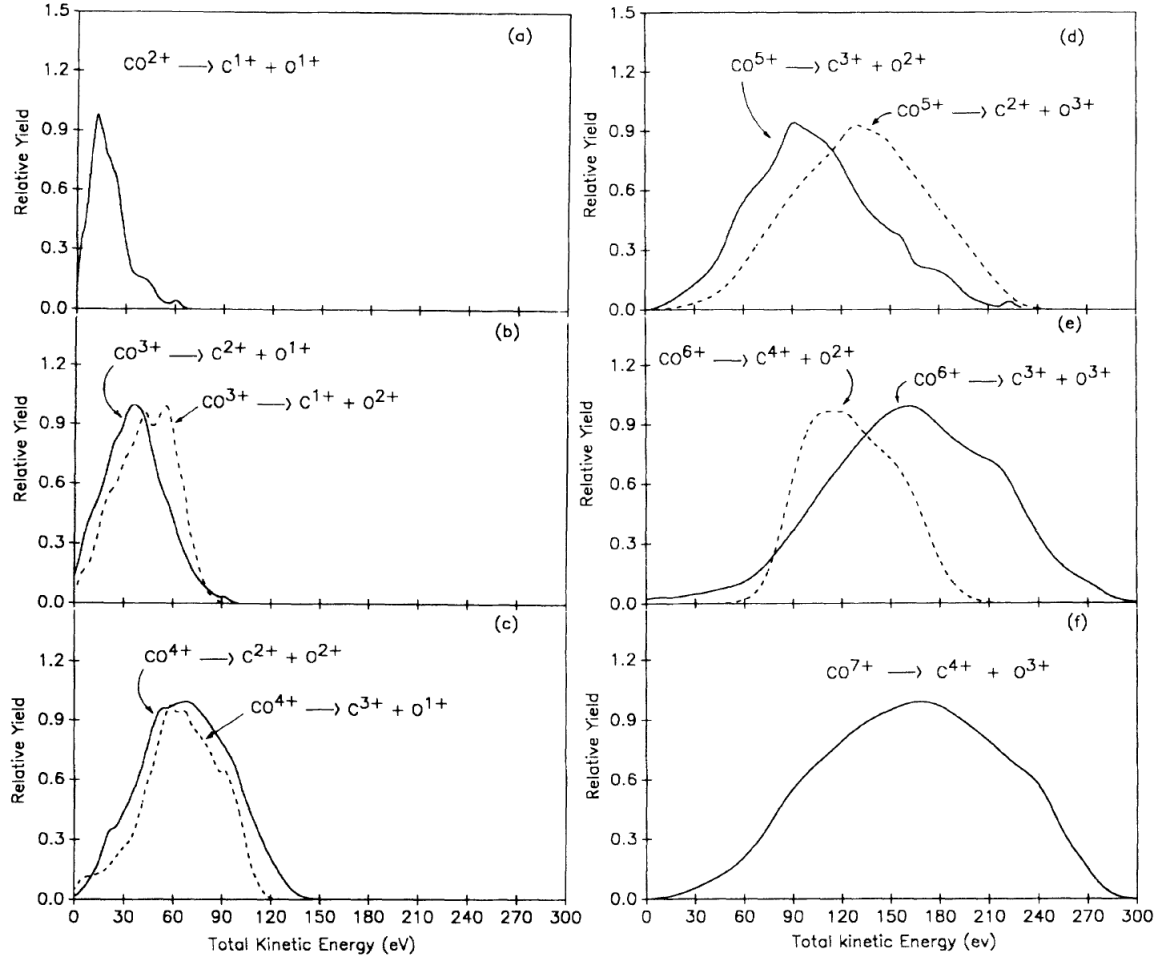


FIG. 1.9 – Distributions de KER pour différents états de charge de CO lors d'une collision $CO + Ar^{14+}$ à 2,4 MeV/A [9].

Après ce premier survol des observables accessibles par la technique de temps de vol en coïncidence, nous allons maintenant détailler plus précisément quelques uns des résultats caractéristiques obtenus par ces différentes expériences

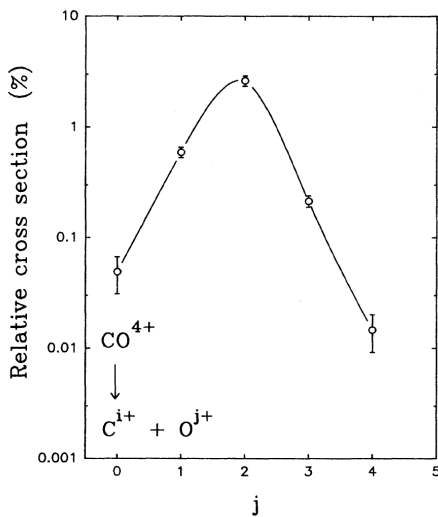
1.2.1.1 Rapports de branchement et mesure des sections efficaces d'ionisation

Pour commencer, intéressons nous aux rapports de branchement. Nous prendrons ici comme exemple, les résultats obtenus par Ben-Itzhak *et al.* [13]. Le tableau 1.1 synthétise les abondances relatives des voies de fragmentation de CO par rapport à la production de CO^+ , qui est l'un des deux seuls ions moléculaires observés stables avec CO^{2+} . La première chose à noter si l'on regarde les résultats présentés tableau 1.1, outre l'abondance des voies de dissociation ouvertes, est la production de fragments très multichargés (jusqu'à O^{6+} et C^{4+} ou O^{5+} et C^{5+} en coïncidence) confirmant ainsi le résultat de Tawara *et al.*

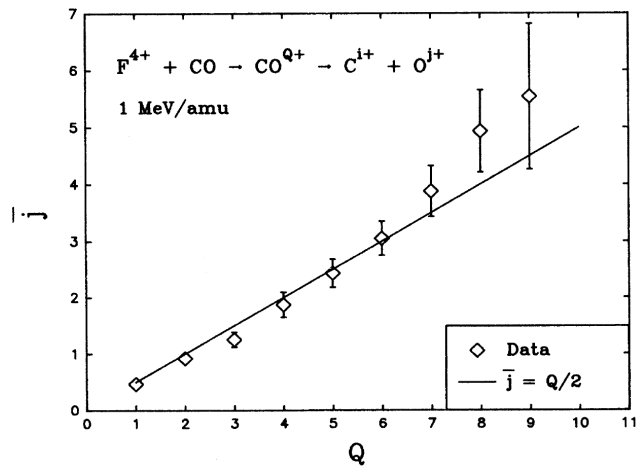
	O^0	O^+	O^{2+}	O^{3+}	O^{4+}	O^{5+}	O^{6+}
C^0		13,9 $\pm 1,4$ (10,1%)	1,56 $\pm 0,28$ (17,9%)	0,176 $\pm 0,042$ (23,9%)	0,0147 $\pm 0,0055$ (37,4%)		
C^+	15,9 $\pm 1,4$ (8,8%)	17,5 $\pm 1,9$ (10,8%)	2,22 $\pm 0,24$ (10,8%)	0,214 $\pm 0,025$ (11,7%)	0,066 $\pm 0,023$ (33,3%)	0,0036 $\pm 0,0010$ (27,8%)	0,00080 $\pm 0,0035$ (43,8%)
C^{2+}	3,29 $\pm 0,48$ (14,6%)	5,41 $\pm 0,57$ (10,5%)	2,62 $\pm 0,28$ (10,7%)	0,389 $\pm 0,042$ (10,8%)	0,103 $\pm 0,012$ (11,6%)	0,0245 $\pm 0,0037$ (15,1%)	0,00482 $\pm 0,00099$ (20,5%)
C^{3+}	0,477 $\pm 0,078$ (16,4%)	0,594 $\pm 0,064$ (10,8%)	0,718 $\pm 0,076$ (10,6%)	0,215 $\pm 0,023$ (10,7%)	0,0352 $\pm 0,0052$ (14,8%)	0,0135 $\pm 0,0021$ (15,6%)	0,00296 $\pm 0,00066$ (22,3%)
C^{4+}	0,0490 $\pm 0,018$ (22,4%)	0,0392 $\pm 0,0051$ (13,0%)	0,0853 $\pm 0,011$ (11,7%)	0,0382 $\pm 0,0048$ (12,6%)	0,00583 $\pm 0,00084$ (14,4%)	0,00193 $\pm 0,00048$ (25,3%)	0,00051 $\pm 0,00025$ (49,0%)
C^{5+}				0,00035 $\pm 0,00010$ (29,7%)	0,000208 $\pm 0,000081$ (38,4%)	0,000120 $\pm 0,000071$ (58,4%)	

TAB. 1.1 – *Rapport de branchement des voies de dissociation de CO induite par interaction avec F^{4+} à 1 MeV/A [13]*

Partant d'un état de charge pair de l'ion moléculaire CO^{q+} , les rapports de branchement les plus importants sont ceux correspondant à une charge $q/2$ de chacun des fragments carbone et oxygène : il y a alors équirépartition de la charge sur les fragments (cf. figure 1.10).



(a) Répartition de la charge emportée par le fragment C dans le cas de la dissociation de CO^{4+} .



(b) Charge moyenne du fragment oxygène en fonction de l'ion moléculaire CO^{q+} . La droite en trait plein correspond à l'égalité des charge $i=j=q/2$

FIG. 1.10 – *Répartition des charges sur les fragments issus de l'interaction $CO-F^{4+}$ à 1 MeV/A [13]*

Dans le cas où l'état de charge initial de l'ion est impair, la voie de fragmentation conduisant à la production d'un fragment carbone plus chargé que le fragment oxygène est systématiquement observé, ce qui est généralement attribué au potentiel d'ionisation plus bas du carbone par rapport à celui de l'oxygène.

Les rapports de branchement entre les différentes voies de dissociation de CO sont trouvés sensiblement égaux pour 3 projectiles différents : F^{4+} à 1 MeV/A ($k=0,6$) [10], Ar^{14+} à 2,4 MeV/A ($k=1,3$) [13] et Xe^{44+} à 6,7 MeV/A ($k=2,7$) [12]. Il n'y a donc pas de forte dépendance avec la paramètre k mise en évidence sur cette observable (cf. tableau 1.2)

Ion moléculaire	Voie	Xe^{44+}	F^{4+}	Ar^{14+}
		6,7 MeV/A	1 MeV/A	2,425 MeV/A
CO^+	CO^+	73,1±2,4	77,0±1,9	65,8±8,2
	C^+/O	14,5±1,7	12,3±1,4	20,4±7,8
	C/O^+	12,4±2,2	10,7±1,3	13,8±8,9
CO^{2+}	CO^{2+}	5,3±1,0	6,0±1,2	5,1±1,9
	C^{2+}/O	11,2±8,8	13,8±3,6	16,5±16,5
	C/O^{2+}	1,8±4,6	6,6±2	3,6±3,6
	C^+/O^+	81,7±20,2	73,6±16,6	74,8±49,9
CO^{3+}	C^{3+}/O	7,1±6,5	5,7±1,6	
	C^{2+}/O^+	63,2±19,5	65,3±14,2	69,2±12,5
	C^+/O^{2+}	29,7±8,1	26,8±5,9	30,8±5,9
	C/O^{3+}		2,1±0,7	
CO^{4+}	C/O^{4+}		0,4±0,2	
	C^+/O^{3+}	7,7±2,8	6,1±1,4	
	C^{2+}/O^{2+}	78,2±9,0	75,0±16,4	81,5±18,6
	C^{3+}/O^+	14,1±2,7	17,0±3,7	18,5±4,0
CO^{5+}	C^{4+}/O		1,5±0,7	
	C^+/O^{4+}		5,5±2,6	
	C^{2+}/O^{3+}	54,6±15,3	32,1±7,3	50,0±19,2
	C^{3+}/O^{2+}	45,4±8,7	59,2±13,4	50,0±11,5
CO^{6+}	C^{4+}/O^+		3,2±0,4	
	C^{2+}/O^{4+}	24,0±8,0	25,3±5,9	
	C^{3+}/O^{3+}	65,9±16,3	52,8±11,8	92,4±26,3
	C^{4+}/O^{3+}	10,1±3,1	21,0±5,1	7,6±3,0
	C^{5+}/O^{1+}		0,9±0,3	

TAB. 1.2 – Comparaison des rapports de branchement de CO en fonction de k

Une des grandes caractéristiques de l'ionisation par collision avec des ions multichargés est donc sa capacité à fortement ioniser la cible au cours d'une unique interaction projectile-cible et de pouvoir ainsi étudier des états de charge d'ions moléculaires transitoires difficilement accessibles par d'autres types de rayonnement ionisant. Une forte augmentation des sections efficaces d'ionisation multiple relativement à l'ionisation simple lorsque le paramètre k augmente (donc lorsque la charge du projectile croît ou sa vitesse

décroît) est mise en évidence. La figure 1.11 présente une comparaison des sections efficaces relatives d'ionisation simple et multiple [12] dans le cas de projectiles Xe^{44+} à 6,7 MeV/A et F^{4+} à 1 MeV/A. L'importance de l'ionisation multiple croît avec le paramètre k depuis le régime des hautes vitesses (k petit, $k \ll 1$) jusqu'au domaine de forte interaction ($k > 1$).

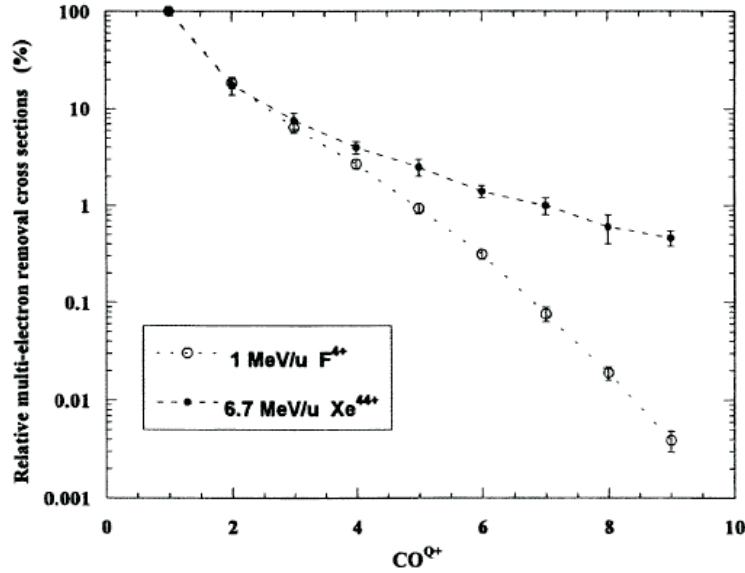


FIG. 1.11 – Évolution des sections efficaces relatives d'ionisation de la molécule CO pour 2 projectiles différents [12, 13].

L'ionisation multiple (au moins deux électrons éjectés) représente près de 40 % des événements dans le cas de l'ionisation de CO par un ion très chargé (Xe^{44+}) à vitesse intermédiaire (6,7 MeV/A), soit 50 % de plus que dans le cas d'un projectile léger (F^{4+} à 1 MeV/A) - dans les deux cas, les états de charge de l'ion moléculaire jusque CO^{9+} ont été observés. Notons qu'une évolution analogue avait déjà été trouvée dans le cas de l'ionisation d'une cible atomique d'argon induite par les deux mêmes projectiles [14, 15].

Une estimation de l'ordre de grandeur des différents processus pouvant être à l'origine de la perte d'électrons du point de vue de la molécule est nécessaire si l'on veut discuter ces résultats en termes de processus primaires (les résultats précédents traitent en effet de la perte d'électrons par la molécule de façon intégrée sur le processus à l'origine de la perte). Dans le cas des bas états de charge des ions moléculaires transitoires CO^{q+} produits par la collision avec des ions Xe à vitesse intermédiaire, l'éjection des électrons de la molécule se fait par ionisation en couche de valence. Notons cependant que dans le cas des plus hauts états de charge détectés, bien que la collision ait lieu dans un régime de vitesse dans lequel le processus de simple ionisation domine, le processus de capture électronique en couche interne peut devenir compétitif comparé à l'ionisation multiple. Dans le but d'étudier le rôle de la capture, il est possible d'estimer les sections efficaces de simple capture et de simple ionisation dans le cas de la collision d'ions Xe^{44+} de 6,7

MeV/A sur une cible atomique de néon. Pour la capture, l'utilisation de la loi d'échelle de Schlachter [16] donne : $\sigma_{capture} = 2.10^{-17} \text{ cm}^2$. Pour un tel système, la capture s'effectue très préférentiellement en couche interne (couche K dans le cas de la cible atomique considérée), représentant ainsi 95 % de la section efficace de capture totale. La section efficace d'ionisation peut, de la même façon, être estimée à partir d'une loi d'échelle [17] et l'on trouve alors : $\sigma_{ion} = 7.10^{-15} \text{ cm}^2$ avec une ionisation depuis la couche de valence (L pour le néon) deux ordres de grandeur supérieure à une ionisation en couche K. Si la section efficace de simple ionisation domine donc nettement celle de capture, nous pouvons donc conclure que le processus de capture en couche interne (conduisant à l'éjection par réarrangement du cortège électronique d'électrons supplémentaires) peut être compétitive comparée à la section efficace d'ionisation de 4 électrons ou plus et peut donc contribuer à la production d'états de charge très élevés. Dans le même ordre d'idées, Watson *et al.* (1996) [18] se sont intéressés à l'étude de l'ionisation multiple de CO en sélectionnant les événements en coïncidence avec la capture d'un électron par le projectile dans le cas de collisions avec des ions Ar^{14+} à 2,4 MeV/A. Les auteurs de cette étude ont montré que ce processus de capture-ionisation dissociatif conduisait à la production d'un état de charge le plus probable de l'ion moléculaire transitoire CO^{7+} , confirmant ainsi l'aptitude de ce processus à produire de tels états de charge.

1.2.1.2 Mesures du KER

Nous avons vu dans l'introduction de cet état des lieux que les premières tentatives de détermination des distributions d'énergie cinétique libérée (KER) lors de la fragmentation pour chaque voie de dissociation ont été effectuées à partir de l'analyse des différences de temps de vol entre les fragments, se basant sur une simulation des trajectoires des ions produits à l'intérieur du spectromètre de temps de vol utilisé [9, 12, 13].

Le principal résultat mis en évidence dans ces études antérieures est de pointer la limitation d'une description purement coulombienne de la dissociation. Par exemple, notre équipe a mesuré 18 distributions correspondant à autant de voies de fragmentation dans le cas de la collision Xe^{44+} à 6,7 MeV/A sur CO [12]. Une comparaison au modèle simple de l'explosion coulombienne met en évidence que si ce modèle reproduit avec un très bon accord global la valeur moyenne de l'énergie cinétique (Fig. 1.12.a.), il sous-estime d'un facteur considérable la largeur de ces distributions (Fig. 1.12.b.). Ce résultat est en bon accord avec les études de Mathur *et al.* [19], Ben-Itzhak *et al.* [20] et Werner *et al.* [21] par exemple.

Différentes interprétations ont été données à ce désaccord parmi lesquelles le rôle de l'influence de l'écrantage qui peut varier selon l'excitation transférée au cours de la collision (la promotion d'un électron dans un état très excité pourrait ainsi modifier l'état de charge à prendre en compte dans l'estimation coulombienne de l'énergie libérée) ou la nécessité de prendre correctement en compte la dissociation *via* des états non-coulombiens [22].

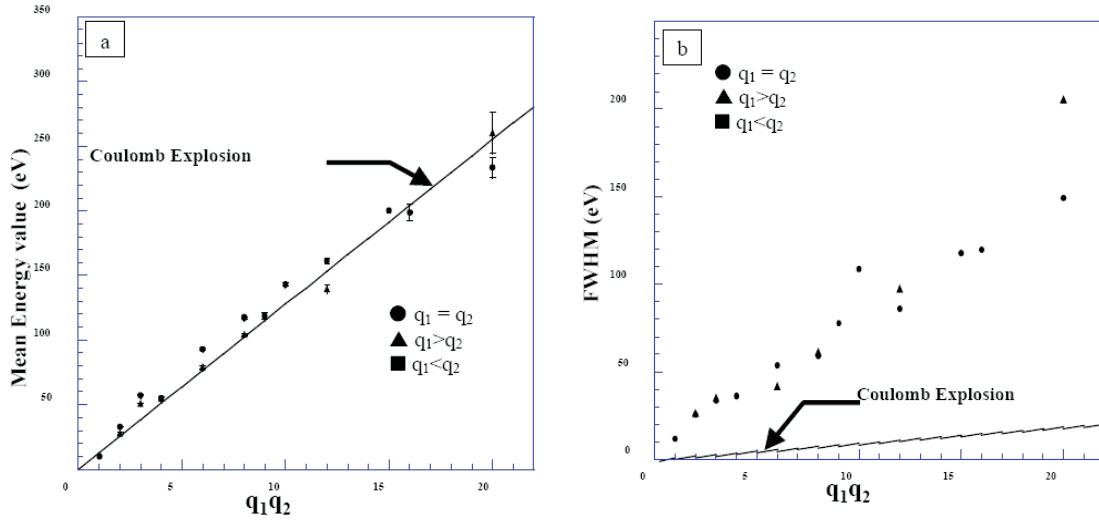


FIG. 1.12 – (a) Mesure des KER moyens des différentes voies de fragmentation C^{q1+}/O^{q2+} de CO induites par un ion projectile Xe^{44+} à 6,7 MeV/A. La droite continue représente le comportement attendu par le modèle de l'explosion coulombienne. (b) Mesure des largeurs à mi-hauteur des distributions de KER des différentes voies de fragmentation C^{q1+}/O^{q2+} de CO induites par un ion projectile Xe^{44+} à 6,7 MeV/A. La droite continue représente le comportement attendu par le modèle de l'explosion coulombienne (méthode des projections).

Une étude de l'évolution des distributions de KER a également été réalisée en se déplaçant de nouveau depuis le régime perturbatif jusqu'au régime de forte interaction [10, 12, 13]. Si l'augmentation du paramètre k (de 0,6 pour des ions F^{4+} à 1 MeV/A jusqu'à 1,3 pour des ions Ar^{14+} à 2,425 MeV/A) se traduit par l'extension de la distribution de KER vers les hautes énergies (*i.e.* permet de transférer plus d'énergie en peuplant des états dissociatifs plus excités), le passage dans un régime de forte interaction ($k = 2,7$ pour des ions Xe^{44+} à 6,7 MeV/A) ne confirme pas cette tendance. En fait, l'analyse de ces résultats ne peut plus être réalisée en termes du paramètre k qui fournit une première approche trop simpliste de ce problème compliqué. Il est désormais connu (voir par exemple référence [23]) dans le domaine des collisions atomiques qu'il faut tenir compte dans l'analyse des résultats de la compétition de tous les processus pouvant survenir dans le cas des ions multichargés et que la dépendance des probabilités d'ionisation avec le paramètre d'impact par exemple est cruciale. Sur la base de cette idée, Krishnamurthi *et al.* [24] ont proposé d'analyser leur résultat en fonction d'un autre paramètre : k/b où b est le paramètre d'impact le plus probable auquel a lieu le processus d'ionisation. L'évolution des résultats expérimentaux est trouvée cohérente avec l'évolution de ce nouveau paramètre attendu qu'une augmentation de k ne se traduit pas forcément avec une augmentation de k/b , le déplacement de b vers de grands paramètres d'impact pouvant compenser l'augmentation de la charge, spécialement dans le passage du régime intermédiaire à celui de forte interaction.

La technique alliant mesure de temps de vol et localisation du point d'impact de l'ion

de recul n'était jusqu'aux années 1995-1997 en effet possible que dans le cas où il n'y avait eu détection que d'un seul fragment. Cette limitation technique provenait de l'utilisation d'un détecteur (anode WSA) de type mono-impact tout à fait adapté à la détection des ions de recul dans le cas des collisions ion - atome. Cependant, même avec les limitations de ce dispositif expérimental, une première tentative d'imagerie avait été effectuée dans le cas particulier de la simple ionisation dissociative de CO induite par des ions Xe^{44+} à 6,7 MeV/A [25]. Dans le cas de la voie de dissociation $CO^+ \rightarrow C^+ + O$, nous avons en effet pu exploiter pleinement toutes les capacités du dispositif, dans la mesure où un seul fragment chargé parvient sur le détecteur. La localisation de ce fragment chargé étant alors possible, nous avons ainsi eu accès, non plus à une composante du vecteur vitesse de cet ion, mais aux trois composantes de celui-ci (l'une d'entre elles étant donnée par la mesure du temps de vol, les deux autres par la localisation du point d'impact de ce fragment dans le plan du détecteur ; nous reviendrons au chapitre 2 sur le principe de cette technique expérimentale). La vitesse et donc l'énergie de celui-ci ont ainsi pu être clairement définies, nous permettant ainsi une mesure de la distribution d'énergie beaucoup plus précise que dans le cas des autres voies de dissociation. Une tentative de déconvolution des états excités de l'ion moléculaire transitoire CO^{+*} dont était issu ce fragment a ainsi pu être effectuée en se basant sur la position en énergie des différents états excités trouvés dans la littérature [26]. Cette mesure a aussi permis de mettre en évidence la population de certains états très excités et non-identifiés de cet ion monochargé au cours de la collision [25] (cf. figure 1.13).

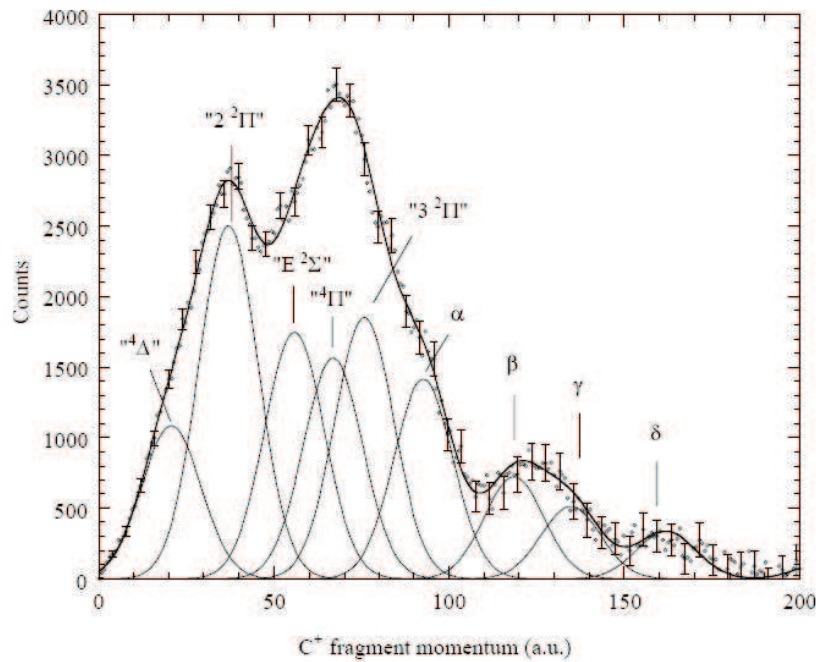


FIG. 1.13 – Déconvolution faisant apparaître les différents états excités de l'ion moléculaire CO^+ peuplés lors de la collision Xe^{44+} à 6,7 MeV/A sur CO.

Ce résultat pointe d'ores et déjà l'intérêt de la mise en oeuvre de détecteur multi-impacts permettant non seulement de mesurer plus précisément les distributions d'énergie cinétique (et donc d'espérer effectuer une spectroscopie des ions moléculaires produits) mais surtout d'effectuer ces mesures simultanément avec des informations relatives à la dynamique de la fragmentation rendues accessibles par la mesure en coïncidence de la quantité de mouvement de tous les fragments. Des mesures en fonction des degrés de liberté internes de la molécule (orientation, dynamique de réaction en termes de ruptures simultanées ou non dans le cas de molécules polyatomiques) seront également possibles comme semblent le démontrer les premières mesures du groupe de Bielefeld dans le cas de l'étude de l'orientation [21] et en ce qui concerne la dynamique de réaction dans le cas de molécules d'eau dont la fragmentation est induite par des ions légers rapides H^+ et He^+ [27].

1.2.2 Apport des techniques d'imagerie

Les avancées techniques et instrumentales réalisées en physique des collisions dans le domaines de détection de particules et de multicoïncidence (techniques souvent regroupées sous le terme générique de '*techniques d'imagerie*') ont permis récemment une avancée significative dans la description de la dynamique du processus de la fragmentation de molécules simples. Nous verrons dans ce paragraphe, que la localisation des fragments en coïncidence associée à la mesure de leur temps de vol permet non seulement d'avoir accès (comme un simple temps de vol en coïncidence) aux rapports de branchement et aux sections efficaces mais également d'atteindre une haute résolution sur la mesure des distributions d'énergie cinétique et d'obtenir ainsi des informations sur les précurseurs moléculaires fortement chargés.

Nous verrons également que le degré de détail atteint sur la description de la fragmentation permet en retour d'utiliser cette dissociation comme sonde des processus primaires. Ceci sera par exemple illustré dans le cas de l'orientation de la molécule sur les sections efficaces.

A partir de la détermination des temps de vol et des positions, il est possible :

- de mesurer les vecteurs vitesse des fragments ioniques ;
- de construire des cartes de coïncidence ;
- d'obtenir les informations structurales sur les précurseurs moléculaires fortement chargés ;
- de mesurer les distributions d'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation ;
- d'obtenir une information sur la dynamique de la dissociation ;
- de déterminer l'orientation de la molécule par rapport au faisceau au moment de la collision.

Pour fixer les idées et illustrer l'apport des techniques d'imagerie dans le domaine de la mesure des KER et donc de la détermination des états excités de l'ion moléculaire peuplé avant fragmentation, nous rappelons figure 1.14 un résultat typique de KER obtenu par mesure de temps de vol en coïncidence des 2 fragments dans le cas de la dissociation de CO induite par des ions Xe^{44+} de 6,7 MeV/A [28]. La valeur prédite par le modèle de l'explosion coulombienne est reportée sur cette figure et l'on peut constater le bon accord entre cette prédiction et la valeur moyenne expérimentale. Ce bon accord se retrouve quelle que soit la voie de fragmentation étudiée. En revanche, rappelons que les largeurs expérimentalement mesurées sont trouvées systématiquement beaucoup plus grandes que celles prédites par l'explosion coulombienne.

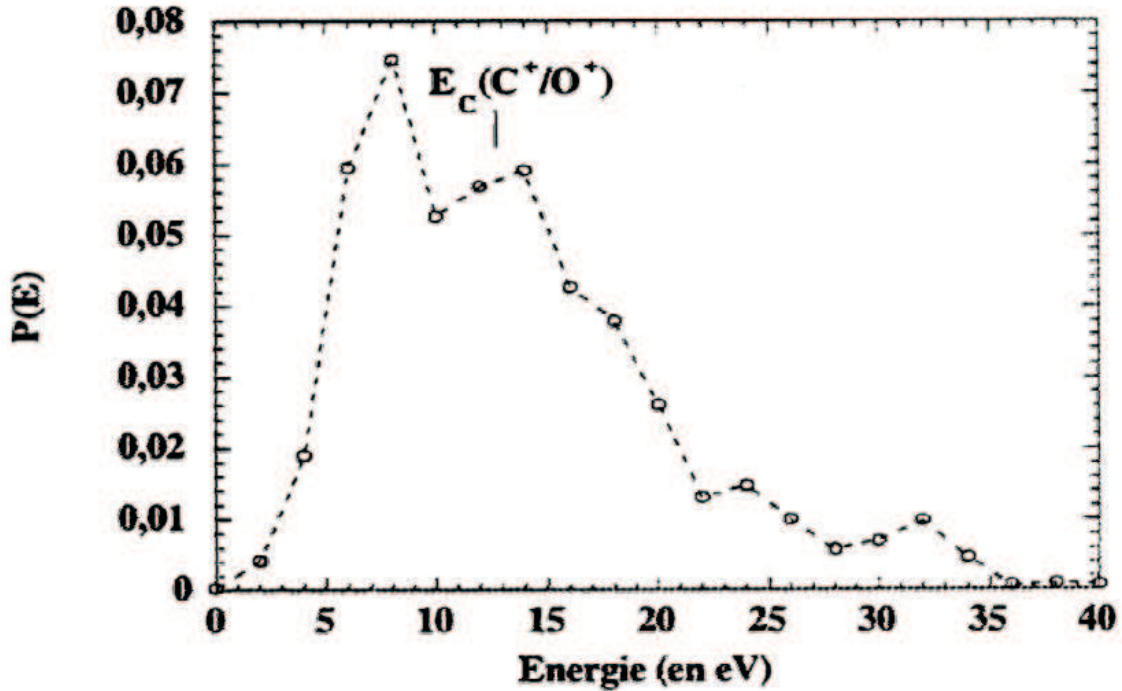


FIG. 1.14 – Distribution d'énergie cinétique obtenue par mesure de temps de vol en coïncidence des deux fragments dans le cas de la voie de fragmentation $CO^{2+} \rightarrow C^+ + O^+$ pour la collision Xe^{44+} à 6,7 MeV/A + CO [12]. $E_c(C^+/O^+)$ symbolise la valeur moyenne prédite par le modèle de l'explosion coulombienne.

Un exemple typique de mesure de KER réalisé à haute résolution par technique d'imagerie est présenté figure 1.15 dans le cas de la collision Ni^{24+} à 8 MeV/A sur CO. La distribution prédite par le modèle de l'explosion coulombienne est superposée à cette distribution expérimentale. Ce résultat met clairement en évidence les limites d'une description purement coulombienne de la fragmentation. Notons que différentes tentatives de mise en oeuvre de ces techniques d'imagerie avaient déjà été effectuées [29–36] mais qu'aucune n'avait pu résoudre des structures dans la distribution de KER.

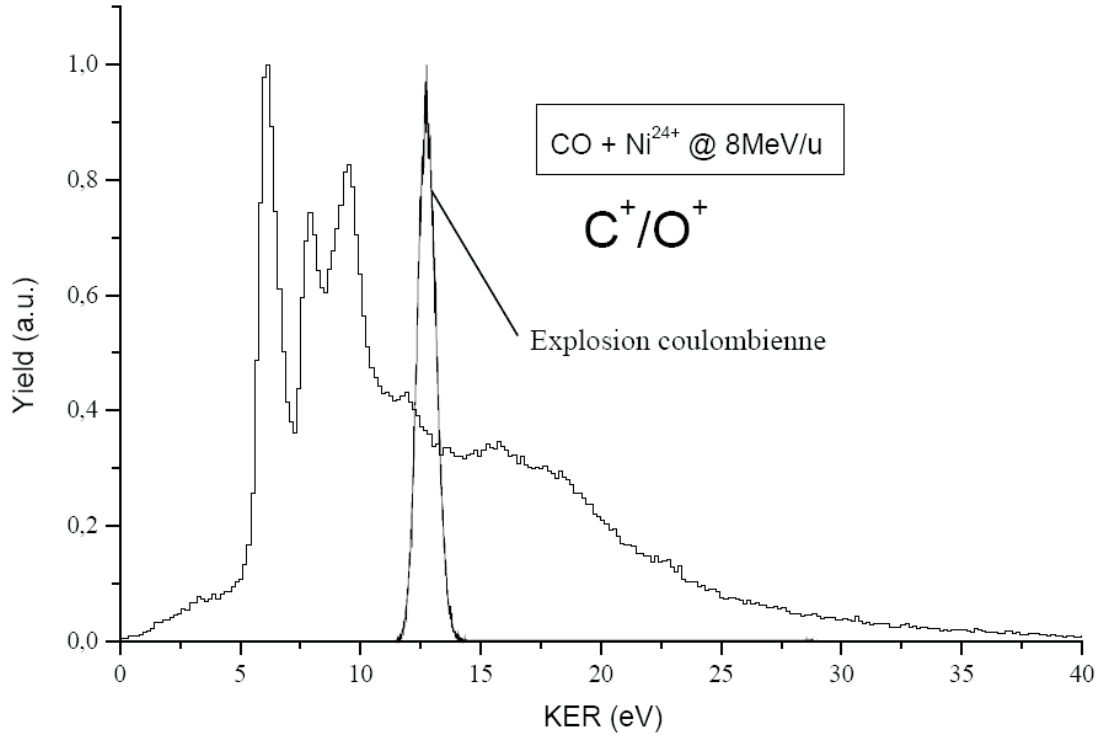


FIG. 1.15 – Spectre haute résolution de KER de la voie C^+/O^+ induite par collision de Ni^{24+} à 8 MeV/A sur CO obtenue par utilisation des techniques d'imagerie. La distribution attendue par le modèle de l'explosion coulombienne est également reportée.

La résolution en énergie atteinte ici sur la mesure, meilleure que 250 meV, permet d'aller plus loin dans l'analyse des résultats qu'une simple comparaison de la valeur moyenne de la distribution, estimée à 12,8 eV dans le cas de la voie de fragmentation considérée. Même l'accord avec la valeur moyenne expérimentale précédemment reporté semble ici fortuit, la distribution s'étendant entre 0 et 35 eV avec une structure de pics démontrant expérimentalement que la dynamique de la fragmentation est régie par le parcours des surfaces de potentiel de l'ion moléculaire transitoire peuplé dont sont issus les fragments. Pour traiter ce problème d'un point de vue théorique, l'équipe de D.Mathur du Tata Institute of Fundamental Research de Bombay (Inde) a calculé les surfaces de potentiel d'un grand nombre d'états (65 états électroniques singulets et triplets) en utilisant des procédures d'interaction de configuration. Puis, utilisant une méthode de dynamique de paquets d'ondes dépendant du temps, ils ont étudié l'effet de chacun des états électroniques de ce dication sur la dynamique de la fragmentation. En comparant le spectre de KER expérimental à une simulation, ils ont été capables d'extraire des informations quantitatives sur les forces d'oscillateur relatives qui peuvent être attribuées à chacun des états électroniques impliqués dans le processus de fragmentation. Seules les principales étapes du calcul seront présentées ici, une description plus complète avec des détails techniques pourra être trouvée dans [37]. Pour mener à bien ce calcul et interpréter le

spectre de KER expérimental, D.Mathur *et al.* ont fait l'hypothèse que la fragmentation s'effectuait en deux étapes. Dans un premier temps, la molécule de CO est excitée/ionisée lors de la collision avec le projectile rapide dans un état électronique CO^{2+*} , suivi dans un second temps par la fragmentation en $C^+ + O^+$. Le calcul du recouvrement entre les fonctions d'onde dans les états initial et final doit être effectué pour obtenir la distribution de KER associée à un état électronique donné. La fonction d'onde initiale choisie est l'état fondamental de la molécule neutre ($X^1\Sigma^+$) dans son état fondamental de vibration ($\nu = 0$).

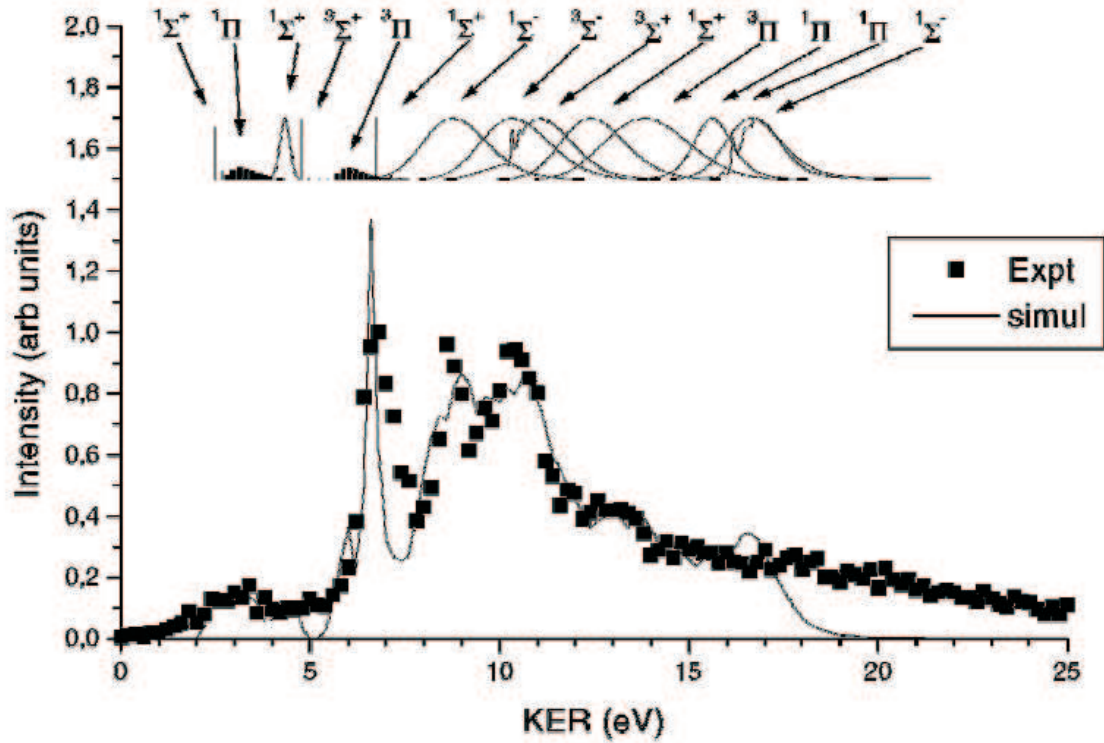


FIG. 1.16 – Spectre simulé et expérimental de l'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation de l'ion moléculaire CO^{2+} en C^+/O^+ induite par impact d'ion O^{7+} à 11,4 MeV/A. Les fonctions d'excitation de différents états électroniques de CO^{2+} sont représentées dans la partie supérieure du spectre.

Pour les états prédissociatifs, la fonction d'onde finale et les facteurs Franck Condon sont calculés dans le cadre de l'approximation semi-classique WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin). Tous les états singulets calculés ont pour limite de dissociation $C^+(^2P_u) + O^+(^2D_u)$. Parmi les états triplets, les états $^3\Pi$ et $^3\Sigma^-$ les plus bas en énergie ont pour limite de dissociation $C^+(^2P_u) + O^+(^4S_u)$ tandis que les autres états triplets ont les états $C^+(^2P_u) + O^+(^2D_u)$ pour limite. Dans le cas d'états purement répulsifs, la fonction d'onde finale et la distribution de KER correspondante sont calculées par une méthode de dynamique de paquet d'ondes permettant de calculer la fonction d'excitation (transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation).

La distribution de KER obtenue est alors convoluée par la résolution instrumentale

(le calcul a ici été effectué avec des fonctions gaussiennes d'une largeur de 250 meV à mi-hauteur) pour étudier l'influence de chaque état sur la dynamique globale de la fragmentation. Les fonctions d'excitation ainsi obtenues sont alors multipliées par un paramètre numérique libre dont la signification physique est la force d'oscillateur relative de chaque état considéré. La valeur de ce paramètre libre est optimisée pour obtenir le meilleur accord possible entre le spectre expérimental et le spectre simulé. Cette simulation a été effectuée en incluant le minimum de courbes de potentiel (14 sur les 65 calculées) pour reproduire l'ensemble du spectre.

Ces calculs semblent démontrer que 5 états d'ionisation, correspondant à une ionisation dans les couches de valence 1π ou 5σ de la molécule, ont une contribution majeure dans la dynamique ici étudiée : les deux états $1\Sigma^+$ les plus bas en énergie ($1^1\Sigma^+$ et $2^1\Sigma^+$) ainsi que les états $3\Sigma^+$, 3Π et 1Π les plus bas également. La conjonction de ce spectre expérimental à haute résolution et de ces calculs démontre qu'un simple modèle coulombien non écranté est loin d'être valide et que la connaissance des 'vraies' surfaces de potentiel de l'ion moléculaire produit au cours de la collision s'avère indispensable pour comprendre la dynamique de la fragmentation. Par la même occasion, la technique de spectroscopie d'impulsion d'ions de recul s'avère être un excellent outil pour la spectroscopie des ions moléculaires. Bien que d'autres techniques expérimentales soient susceptibles d'atteindre de bien meilleures résolutions, rappelons que ces données sont ici obtenues en coïncidence avec des corrélations vectorielles entre fragments.

1.2.3 Dynamique de réaction

La dynamique de la fragmentation de molécules triatomiques et évidemment beaucoup plus compliqué mais aussi beaucoup plus intéressante que dans le cas des molécules diatomiques. Les 3 fragments sont alors émis dans un même plan, plutôt que sur un axe comme dans le cas de molécules diatomiques.

La mesure de la quantité de mouvement de tous les fragments revêt alors une grande importance en ce qui concerne la caractérisation de la dynamique de fragmentation de molécules triatomiques. Il est donc nécessaire de s'intéresser à la répartition de la quantité de mouvements entre les fragments afin de révéler la dynamique du processus de fragmentation.

Afin d'explorer les modifications de la géométrie de CO_2 durant le processus de dissociation induit par des ions Ni^{24+} de 8 MeV/A pour chaque voie de dissociation $CO_2^{q+*} \rightarrow C^{q_1+} + O^{q_2+} + O^{q_3+}$, nous avons défini dans l'espace des coordonnées de vitesses l'angle θ et l'angle χ , ces angles θ et χ (définis figure 1.17).

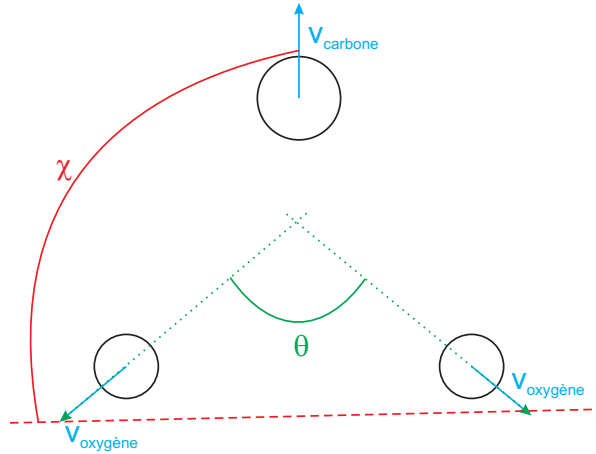


FIG. 1.17 – Définition des angles θ et χ dans le cadre de la voie de fragmentation de CO_2 .

Des résultats typiques obtenus sur la mesure de ces angles sont présentés sur les figures 1.18 et 1.19 dans le cas de la dissociation de CO_2 induite par des ions Ni^{24+} de 8 MeV/A.

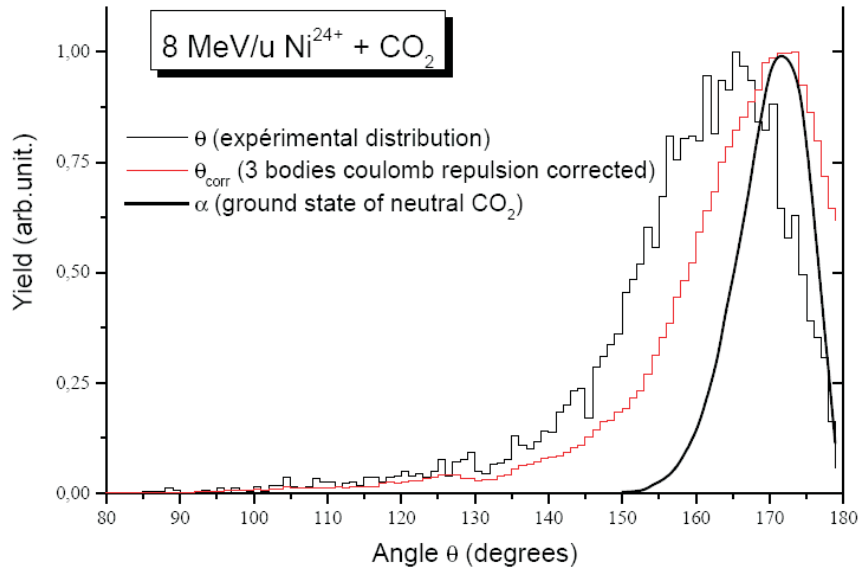


FIG. 1.18 – La distribution de l'angle de liaison α de l'état fondamental de la molécule de CO_2 est comparée avec la distribution θ obtenue pour la voie de fragmentation $C^+ + O^+ + O^+$ corrigée de la répulsion coulombienne.

La distribution en θ est trouvée (après déconvolution des forces répulsives de type coulombien entre les fragments) proche de la distribution initiale des angles de la molécule neutre dans son état électronique fondamental pour la voie de dissociation $CO_2^{3+} \rightarrow C^+ + O^+ + O^+$ (cf. figure 1.18).

La distribution en χ piquée autour de 90° suggère une fragmentation concertée dans le cas de cette même voie de dissociation (cf. figure 1.19).

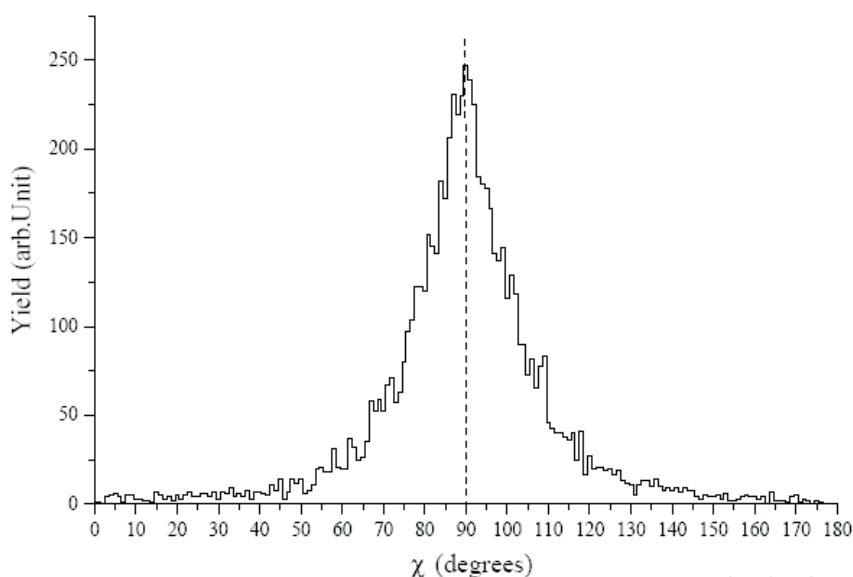


FIG. 1.19 – Distribution de l'angle χ de la voie de fragmentation $C^+ + O^+ + O^+$ de CO_2 induite par un faisceau de Ni^{24+} à 8 MeV/A.

De manière à étudier les corrélations vectorielles existant entre les quantités de mouvement des trois fragments, il est usuel de tracer le diagramme de Newton correspondant. Cette représentation consiste à imager ces quantités de mouvement dans le plan de la fragmentation. Les quantités de mouvement sont représentées dans un repère lié à la molécule dont la direction du vecteur vitesse de l'un des fragments est choisie comme axe directeur. On choisit traditionnellement de travailler avec le centre de masse comme origine du repère, ce qui a pour conséquence d'annuler la somme des quantités de mouvement dans ce diagramme. Pour construire ce diagramme, on se place dans le plan défini par l'axe directeur choisi P_x . L'axe P_y étant choisi perpendiculaire à P_x dans le plan de la fragmentation.

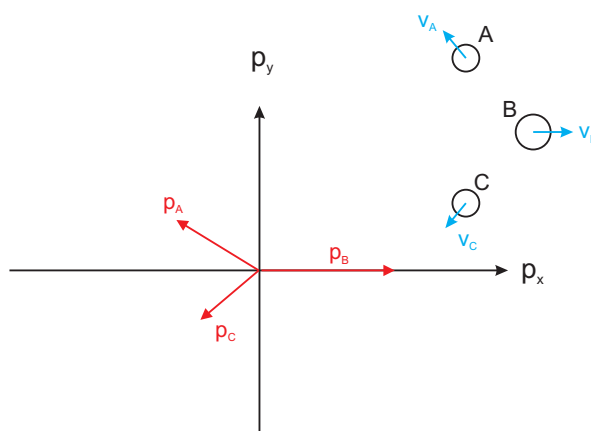


FIG. 1.20 – Exemple de diagramme de Newton. Dans cet exemple, la quantité de mouvement du deuxième fragment est choisie comme axe directeur des X. Dans l'espace des quantités de mouvement, si le repère est centré sur le centre de masse, la somme des vecteurs est nulle.

Cette représentation a par exemple été utilisée pour étudier la dissociation de la molécule triatomique linéaire CO_2 induite par des ions Ni^{24+} de 8 MeV/A [7]. Dans ces représentations (cf. figure 1.21), la quantité de mouvement du fragment carbone est choisie comme axe de référence x [38].

Les points apparaissant sur ces représentations représentent l'extrémité des vecteurs vitesses de chacun des fragments oxygène. Une comparaison de ces diagrammes pour l'étude des voies $CO_2^{3+} \rightarrow C^+ + O^+ + O^+$ et $CO_2^{2+} \rightarrow C^+ + O^+ + O$ met en évidence un comportement très différent dans la dynamique de la fragmentation de ces ions moléculaires. Si la triple ionisation dissociative conduit à une fragmentation concertée symétrique (la symétrie de la molécule se retrouve clairement dans ce schéma de dissociation), la double ionisation conduisant à une fragmentation en trois corps évidence une fragmentation plutôt en deux étapes $CO_2^{2+} \rightarrow CO^+ + O^+$ puis $CO^+ \rightarrow C^+ + O$. Une analyse complète de la fragmentation de CO_2 est détaillée dans [7].

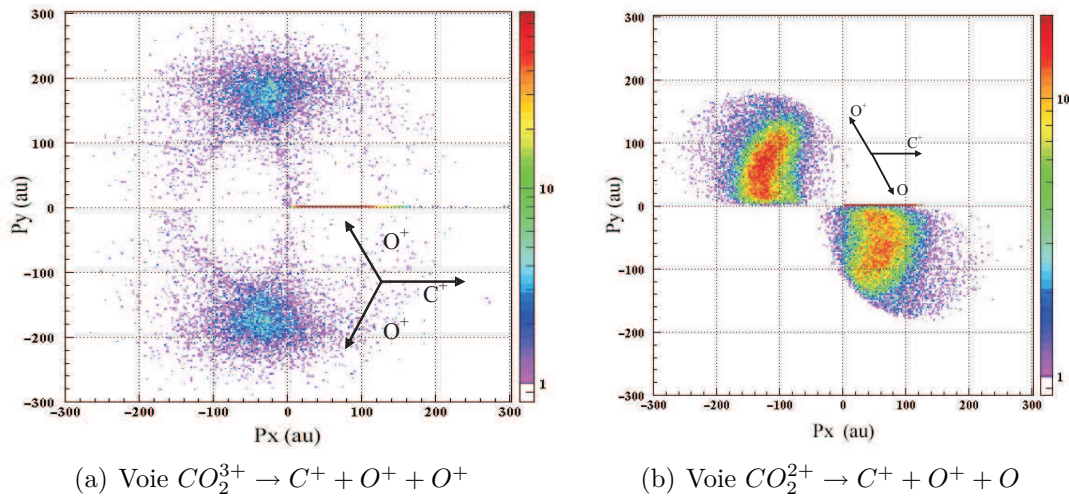


FIG. 1.21 – Diagramme de Newton expérimental de la fragmentation de CO_2 induite par des ions Ni^{24+} de 8 MeV/A en $C^+ + O^+ + O^+$ et $C^+ + O^+ + O$.

1.2.4 Processus primaires

1.2.4.1 Comparaison haute énergie-basse énergie

Afin d'étudier l'influence du processus primaire sur la production des états excités de l'ion moléculaire transitoire, la fragmentation de CO induite par des ions de haute et de basse vitesse a été étudiée par Tarisien *et al.* [7]. De manière à ne modifier qu'un seul paramètre, le même projectile O^{7+} a été utilisé dans deux régimes de vitesse différents (4 keV/A et 11,4 MeV/A). Dans le régime de basse vitesse, la fragmentation est induite par le processus de capture électronique plutôt que par le processus d'ionisation. Les connaissances acquises dans le cadre des collisions ion-atome à basse vitesse nous permettent d'anticiper que cette capture aura très préférentiellement lieu depuis les couches de va-

lence de la molécule. Une comparaison des distributions d'énergie cinétique obtenues dans le cas des deux régimes de vitesse est présentée figure 1.22 pour la voie $CO^{2+} \rightarrow C^+ + O^+$.

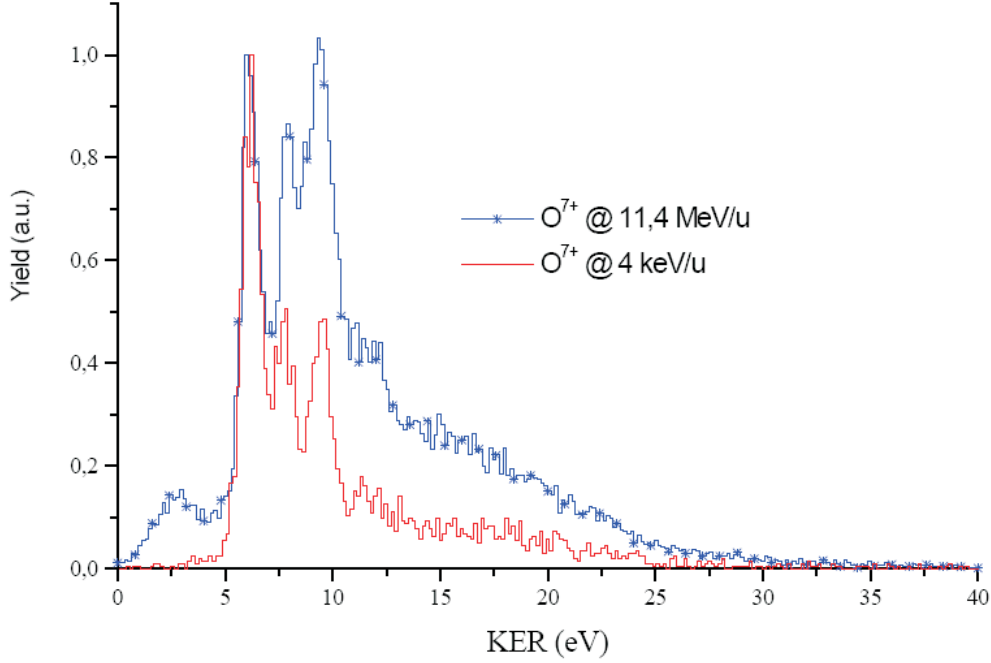


FIG. 1.22 – Comparaison des KER obtenus pour la voie de fragmentation $CO^{2+} \rightarrow C^+ + O^+$ dans le cas de la fragmentation de CO induite par des projectiles O^{7+} de 4 keV/A et de 11,4 MeV/A [37]

De nouveau, si la position des structures apparaissant dans ces distributions semblent les mêmes (*i.e.* les états excités peuplés du dication semblent identiques), l'intensité relative des raies observées est très différente. La partie haute énergie de la distribution est en effet trouvée sensiblement plus importante dans le cas du projectile de haute vitesse. Ce résultat peut être interprété par le fait que plus d'excitation serait transférée dans le cas des collisions de haute vitesse. De plus, cette analyse est renforcée par l'observation de valeurs de KER inférieures à 5 eV, présentes dans le cas de la fragmentation induite par ionisation et absente dans le cas de celle induite par le processus de capture électronique. Cette contribution a déjà été observée dans le cas d'expériences de photoionisation et a été attribuée à une dissociation vers la voie $C^+ + O^+$ sous le seuil de double ionisation [39]. Il semble que cette dissociation ne puisse être observée que dans le cadre de la population d'états très excités de l'ion moléculaire CO^{+*} . Il n'est donc pas très surprenant d'observer la population de ces états très excités dans le régime de haute vitesse de collision pour lequel la section efficace d'excitation peut être grande contrairement au régime de capture électronique dominante. Ce résultat obtenu par les deux projectiles oxygène pourrait donc nous amener à conclure que la capture est un processus moins violent que l'ionisation, peuplant des états moins excités des ions moléculaires produits au cours de la collision. Il convient cependant de ne pas tirer de conclusions trop générales des résultats obtenus sur

ce système particulier. De récentes expériences [40, 41] dans le cas de la fragmentation de CO induite par des ions He^{2+} à 14 keV ont en effet mis en évidence que les résultats sont très dépendants du système de collision étudié dans le domaine des basses vitesses. Dans ce dernier cas, les distributions de KER sont trouvées beaucoup plus larges que dans le cas d'un projectile O^{7+} à 70 keV, différence analysée en terme de capture d'électrons de valence interne de la molécule par le projectile le plus léger.

1.2.4.2 Etude d'effets d'orientation

Un intérêt particulier a rapidement été porté à l'étude de l'influence des degrés de liberté supplémentaires dont disposent les molécules par rapport aux atomes, et notamment de l'étude de l'influence de l'orientation de l'axe internucléaire d'une molécule diatomique par rapport à la direction du faisceau incident sur les sections efficaces (ou les probabilités) d'ionisation multiple de la molécule. La symétrie cylindrique des collisions ion - atome étant rompue, le paramètre d'impact n'est plus un paramètre suffisant, et la connaissance de ces distributions angulaires (sections efficaces différentielles en orientation par exemple) est importante pour comprendre le mécanisme du processus primaire. Non seulement cette information présente un intérêt fondamental certain, mais également un fort effet d'orientation pourrait entacher d'erreurs de nombreuses mesures expérimentales de sections efficaces antérieures, celles-ci se basant sur l'hypothèse forte d'une distribution isotrope [13, 25].

Afin d'étudier l'influence de l'orientation de la molécule sur les sections efficaces de multi-ionisation, Wohrer *et al.* [42] ont proposé un modèle classique purement géométrique basé sur deux hypothèses simplificatrices :

- la molécule est considérée comme l'association de deux atomes indépendants et la distribution des électrons de la molécule est traitée comme la somme des distributions électroniques des deux atomes indépendants, ces atomes étant séparés par la distance internucléaire d'équilibre R_0 de la molécule ;
- les sections efficaces de multi-ionisation sont calculées selon l'approximation des électrons indépendants.

Ces deux hypothèses et l'utilisation d'une loi binomiale permettent de calculer les sections efficaces d'ionisation multiple à partir des probabilités de simple ionisation dépendant du paramètre d'impact $P(b)$. Bien entendu, les résultats de ce modèle dépendent énormément du choix de la forme de ces probabilités.

Après de premières observations d'un tel effet d'orientation par Varghese *et al.* [29] dans les collisions F^{9+} à 1 MeV/A sur N_2 , Werner *et al.* [21] ont clairement démontré que l'ionisation multiple était préférentielle dans le cas de molécules initialement alignées avec le faisceau incident. Les techniques d'imagerie employées permettent en effet de calculer l'orientation initiale de la molécule *a posteriori* en mesurant les quantités de mouvement des fragments en coïncidence, donnant ainsi accès à une étude de l'ionisation différentielle

en orientation initiale.

En revanche, aucun effet significatif n'a été mis en évidence dans le cas d'ions multichargés (Xe^{44+} à 6,7 MeV/A) même dans le cas des états de charge élevés de l'ion moléculaire CO^{q+} détecté [12].

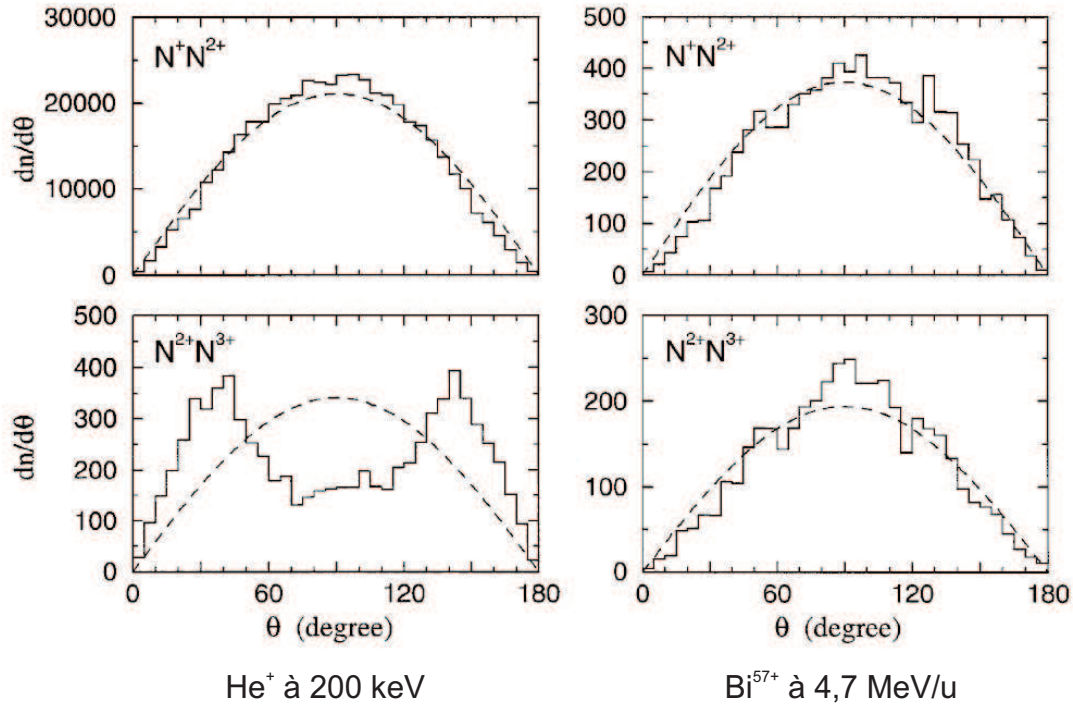


FIG. 1.23 – *Dépendance des sections efficaces de multi-ionisation de la molécule N_2 avec son alignement par rapport à un faisceau de He^+ à 200 keV (partie gauche) et à un faisceau de Bi^{57+} à 4,7 MeV/A (partie droite). Les histogrammes correspondent aux résultats expérimentaux. Les courbes en pointillées représentent le cas d'une émission isotrope [43].*

Quelques tendances générales peuvent être tirées des principaux résultats aussi bien expérimentaux que théoriques obtenus dans ce domaine [12, 22, 28] : l'influence de l'orientation semble d'autant plus importante que les paramètres d'impact mis en jeu sont petits et comparables à la distance internucléaire entre les deux atomes composant la molécule. Ceci explique que dans le cas des ions très multichargés, pour lesquels l'ionisation peut avoir lieu à relativement grands paramètres d'impact, la sensibilité à l'orientation est moindre que dans le cas des ions légers. Le fait d'observer ou non de tels effets (cf. figure 1.23) nous renseigne donc, au-delà de l'intérêt fondamental propre, sur la gamme de paramètres d'impact de la collision :

- l'influence de l'orientation est prévue d'autant plus importante que le degré d'ionisation est élevé. Ceci est la conséquence du rôle du paramètre d'impact efficace, la multi-ionisation ayant lieu de façon préférentielle à de petites valeurs du paramètre d'impact comparé à la simple ionisation ;

- la multi-ionisation est trouvée préférentielle dans le cas de molécules alignées avec le faisceau. Une interprétation très qualitative conduit à la conclusion que c'est dans cette configuration que le projectile a la plus grande probabilité de passer à de petits paramètres d'impact des deux atomes composant la molécule.

Ce modèle géométrique reproduit bien de façon qualitative l'ensemble des résultats expérimentaux actuellement disponibles et est en bon accord avec ceux plus quantitatifs basés sur le modèle statistique d'énergie déposée initialement développé par Russek [44] et Cocke [45] et adapté récemment par Kabachnik [46]. Les résultats de ce dernier calcul sont en bon accord avec des résultats expérimentaux systématiques dans lesquels Werner *et al.* [21] ont fait varier l'énergie de la collision entre 100 et 300 keV dans le cas des collisions d'ions hélium sur une cible d'azote. Ce modèle initialement valide dans le domaine perturbatif, a été récemment adapté de manière à n'être plus limité aux faibles charges du projectile ou aux grandes vitesses de collision [47]. Ces auteurs ont proposé une estimation de la valeur minimum du degré d'ionisation n_{min} pour lequel un effet d'orientation peut être observé dans le cas de molécules diatomiques. Deux domaines d'interaction sont ainsi différenciés :

- dans le régime perturbatif ($k \ll 1$), $n_{min} \approx 3,3 v_p^{1/3}$;
- dans le régime de forte interaction ($k \gg 1$), $n_{min} \approx 5 k$.

Il n'est donc, *a contrario*, pas surprenant de ne pas observer d'effets d'orientation dans le cas de la collision Xe^{44+} à 6,7 MeV/A sur CO pour lequel cette loi d'échelle prédit qu'un tel effet peut être observé à partir du degré d'ionisation $n_{min} \approx 13$.

1.2.4.3 Émission électronique

L'évolution des techniques expérimentales permet désormais d'utiliser la fragmentation comme sonde des processus primaires à l'origine de cette dissociation. Le degré de détail auquel les expérimentateurs ont accès a évidemment considérablement évolué depuis l'utilisation du temps de vol en coïncidence jusqu'au développement des '*microscopes*' dynamiques [48] basés sur une imagerie en coïncidence de toutes les particules chargées (fragments et électrons). Des exemples d'application aux cas de dissociation moléculaire induite par des ions multichargés ont récemment été publiés [49–51].

La mesure corrélée des énergies cinétiques des électrons et des fragments dans le cas de l'ionisation dissociative de D_2 induite par des ions S^{15+} de 13,6 MeV/A a permis de séparer la contribution de chacun des processus pouvant conduire à la production de fragments D^+ (ionisation + excitation vibrationnelle pouvant conduire à la dissociation de l'ion moléculaire D_2^+ produit dans son état électronique fondamental, ionisation + excitation conduisant à la dissociation de D_2^{+*} , double ionisation conduisant à la dissociation de D_2^{2+} , double excitation autoionisante conduisant à la dissociation de D_2^{**}).

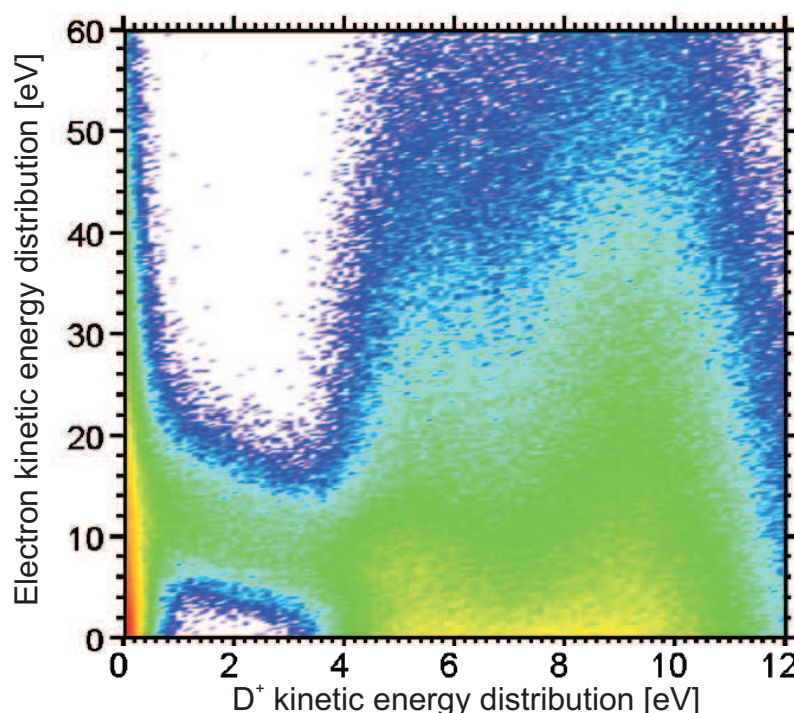


FIG. 1.24 – Diagramme de corrélation entre l'énergie cinétique de D^+ et l'énergie cinétique des électrons dans le cadre de l'interaction S^{15+} à 13,6 MeV/A sur D_2 .

Ces processus pouvant produire des fragments de même énergie (entre 0 et 15 eV approximativement), une spectroscopie - même par des techniques d'imagerie! - des fragments aurait été suffisante pour séparer sans ambiguïté la contribution de chacun des processus.

La mesure de la distribution d'énergie des électrons permet en effet de lever cette dégénérescence en énergie des fragments [51]. Notons de plus que la possibilité de calculer *a posteriori* l'orientation initiale de la molécule pour chaque événement permet l'étude de l'émission électronique dans le repère de la molécule. Si l'émission électronique depuis des cibles atomiques a suscité un intérêt soutenu au cours de la dernière décennie [52], les études relatives aux cibles moléculaires sont d'autant plus intéressantes qu'elles restent aujourd'hui peu nombreuses et susceptibles de mettre en évidence des effets spécifiques liés au caractère multicentrique de la cible (effets d'interférence par exemple [53]).

Le développement instrumental de ces dernières années a relancé l'intérêt de la description de l'émission électronique puisqu'une approche entièrement différentielle de ces études est désormais possible. De premiers résultats obtenus dans le cas du système S^{15+} de 13,6 MeV/A sur D_2 sont aujourd'hui en cours d'analyse.

1.3 Définition du sujet d'étude

Parmi toutes les molécules simples dont la fragmentation peut être étudiée, la molécule d'eau est certainement aujourd'hui celle qui suscite en effet le plus grand intérêt. De nom-

breuses études sont aujourd'hui en cours au travers notamment du réseau de collaboration européen RADAM (Radiation Damage in Biomolecular Systems) [54–60]. Ces études se consacrent notamment à la mesure des distributions d'énergie des protons consécutifs à la fragmentation induite par des ions de basse énergie.

Dans le domaine des hautes vitesses de collisions, outre les travaux menés au sein de notre laboratoire [12, 61], la seule étude complète existant à ce jour a été réalisée par le groupe de Bielefeld [27, 33, 35, 62]. Dans celle-ci, les auteurs se sont focalisés sur les voies de fragmentation dite '*d'explosion coulombienne*' dans lesquelles tous les fragments sont chargés. La mise en oeuvre de techniques d'imagerie leur a permis de mesurer les distributions en angle et en énergie des fragments pour ces différentes voies.

Nous souhaitons dans cette étude poursuivre le projet visant à obtenir la vision la plus détaillée possible de la dynamique de la fragmentation de molécules simples, dans la droite ligne des études précédemment menées dans l'équipe que nous venons de décrire [63], mais également mesurer les sections efficaces relatives d'ionisation et les rapports de branchement. Nous verrons au paragraphe suivant que ces mesures peuvent fournir des données intéressantes dans le cadre de la simulation de la radiolyse de l'eau par des ions de fort Transfert d'Énergie Linéique (*i.e.* de grand pouvoir d'arrêt).

Nous présenterons également dans ce paragraphe les motivations nous conduisant à étudier la dissociation de la molécule d'eau deutérée (HOD) dans le but de mettre en évidence la sélectivité de la rupture des liaisons.

1.3.1 Contribution à la compréhension de la phase physique de la radiolyse de l'eau

La radiolyse de l'eau joue un rôle central comme modèle pour comprendre l'interaction des radiations ionisantes avec la matière. Au delà de son intérêt fondamental concernant la dissociation moléculaire et la formation de radicaux dans les liquides polaires, la radiolyse de l'eau est importante concernant le fonctionnement des centrales nucléaires où l'eau (qui est le liquide réfrigérant) est sujet à une importante irradiation de rayons γ , pour le stockage des déchets nucléaires où les irradiations par les fragments de fission et les particules α peuvent être significatives, et pour la radiothérapie où les rayons γ , les protons et les ions rapides de carbone sont largement répandus.

La radiolyse de l'eau d'un point de vue biologique est un phénomène qui peut être décomposé en différentes étapes (cf. figure 1.25) :

- la première étape est la phase dite '*physique*'. Cette phase correspond à l'ionisation des molécules et à la création de cascades électroniques ;
- l'étape suivante est la phase dite '*physico-chimique*'. C'est au cours de cette phase que les molécules vont se relaxer et que les électrons vont se thermaliser et être hydratés ;

- la dernière étape est la phase dite '*chimique*'. C'est au cours de cette phase que les produits issus de la dissociation vont se recombiner entre eux pour former de nouvelles espèces chimiques comme HO_2 ou $OH\ldots$

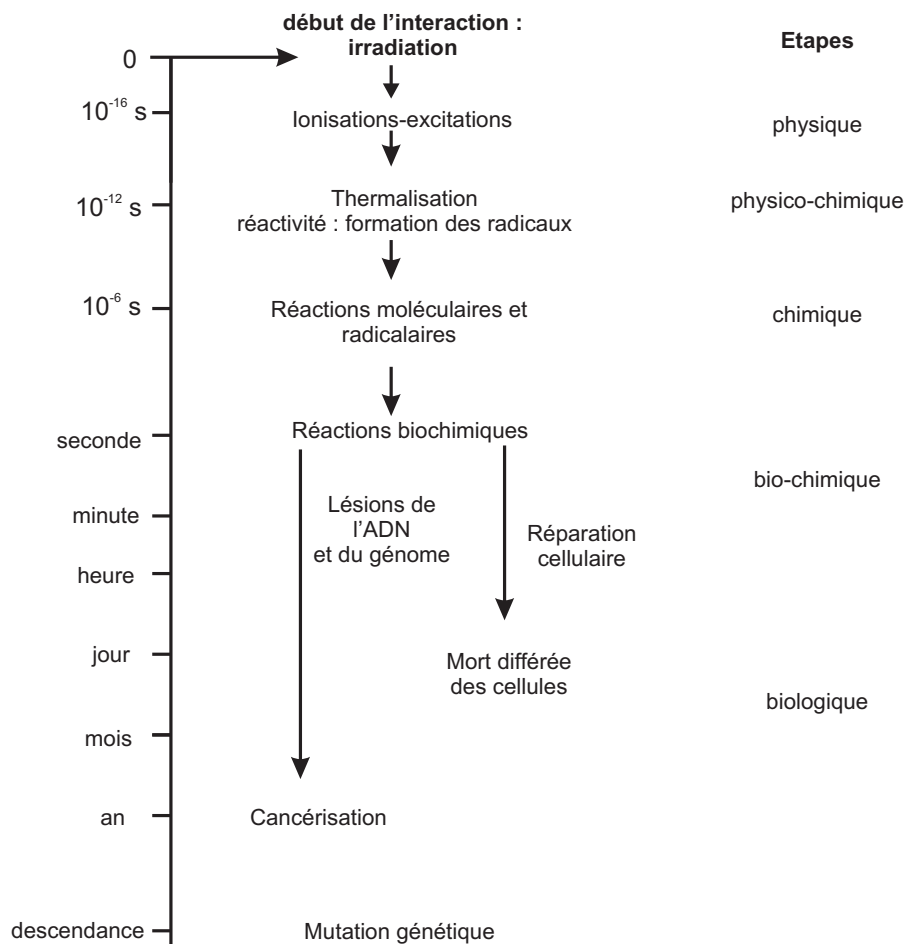
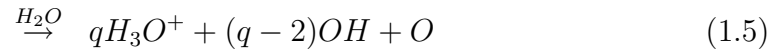
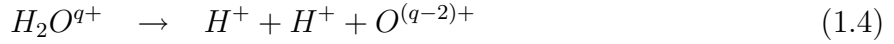


FIG. 1.25 – *Chronologie des événements à l'échelle biologique* [64].

La radiolyse de l'eau est un phénomène aujourd'hui relativement bien compris pour l'irradiation à faible Transfert d'Énergie Linéique (TEL). Il existe en effet une grande quantité de travaux expérimentaux qui a été effectuée pour mesurer les rendements radiolytiques de e_{aq}^- , OH , HO_2 , H et H_2 , qui sont les principaux radicaux produits par des rayonnements de faible TEL. En outre, les simulations de type Monte Carlo de la radiolyse de l'eau induite par des ions de basse énergie peuvent reproduire quantitativement les résultats expérimentaux, fournissant une description claire des mécanismes mis en jeu [2, 65].

La situation pour des particules à plus haut TEL n'est pas si claire. En particulier, une série d'expériences menées par LaVerne *et al.* [66–68] montre la formation d'une quantité significative de radicaux HO_2 , typique d'irradiations à fort TEL. Des expériences récentes basées sur des mesures directes de HO_2/O_2^- par des techniques optiques d'absorption ont rapporté un rendement radiolytique $G_{HO_2} = 5.10^{-9} mol/J$ pour une énergie élevée des ions Ar^{18+} à 70 MeV/A et S^{16+} à 77 MeV/A [69], très différent des résultats prédits par

une simple extrapolation des mesures de LaVerne *et al.* Aucune explication satisfaisante pour cette différence n'a été proposée jusqu'ici. Plusieurs auteurs ont suggéré que la formation de HO_2 pourrait être due à l'ionisation multiple de la molécule d'eau [70, 71] et de réarrangements avec les molécules voisines. Par exemple :



L'oxygène atomique produit réagit alors avec OH pour former HO_2 :



Cette hypothèse est soutenue par la quantité significative de molécules multi-ionisées observées dans l'irradiation de la vapeur d'eau (phase gazeuse) [61] par des ions fortement chargés rapides qui produisent un fort TEL dans l'eau liquide.

La situation pour le liquide est évidemment beaucoup moins claire que pour la vapeur parce que l'ionisation multiple et les voies de dissociation correspondants ne peuvent pas être mesurés comme dans le cas la phase gazeuse. Jusque très récemment, seule l'ionisation simple des molécules d'eau en phase liquide était considérée. Des arguments qualitatifs, selon lesquels l'ionisation multiple primaire pouvait être neutralisée sur des temps courts comparés au temps caractéristique de fragmentation de la molécule, étaient utilisés pour justifier ce choix. Cependant, des mesures d'électrons Auger émis depuis des cibles de carbone sous l'impact d'ions fortement chargés montrent clairement l'importance de la multi-ionisation même en phase condensée [72]. À notre connaissance, la première tentative de simulation du rôle de l'ionisation double dans la radiolyse de l'eau liquide a été réalisée par Jay-Gerin [71]. Dans cette étude, le rapport des sections efficaces de double ionisation sur simple ionisation a été traité comme paramètre réglable, la voie de double ionisation conduisait exclusivement à la formation d'atomes d'oxygène dans leur état fondamental $O(^3P)$.

Faute de mieux, les rapports de branchement et sections efficaces mesurés en phase gazeuse sont donc utilisés pour simuler la phase physique de la radiolyse de l'eau liquide. Il est donc important de mesurer ces données avec une bonne précision spécialement dans un régime de fort pouvoir d'arrêt (près du pic de Bragg) où les résultats des simulations de la radiolyse sont les plus éloignés de l'expérience et pour lequel les théories perturbatives simples ne sont plus applicables.

Bien entendu, la question est posée de savoir si l'on peut extrapoler les résultats obtenus en phase gazeuse au problème de la radiolyse de l'eau liquide. Nous nous proposons donc, dans un second temps, d'étudier l'influence de la densité du milieu sur l'ionisation multiple en environnant la molécule d'eau de molécules voisines : *i.e.* en étudiant

l'ionisation d'agrégats d'eau. Même petits, ces agrégats ont la particularité d'avoir des conformations d'énergie minimum très proches de celles observées en phase condensée (l'énergie de la liaison hydrogène entre les molécule d'eau est de 300 meV [73]), se rapprochant ainsi du cas de milieux plus denses en terme de distances entre plus proches voisins (la longueur de la liaison hydrogène entre les molécules d'eau est de 1,9 Å [73]).

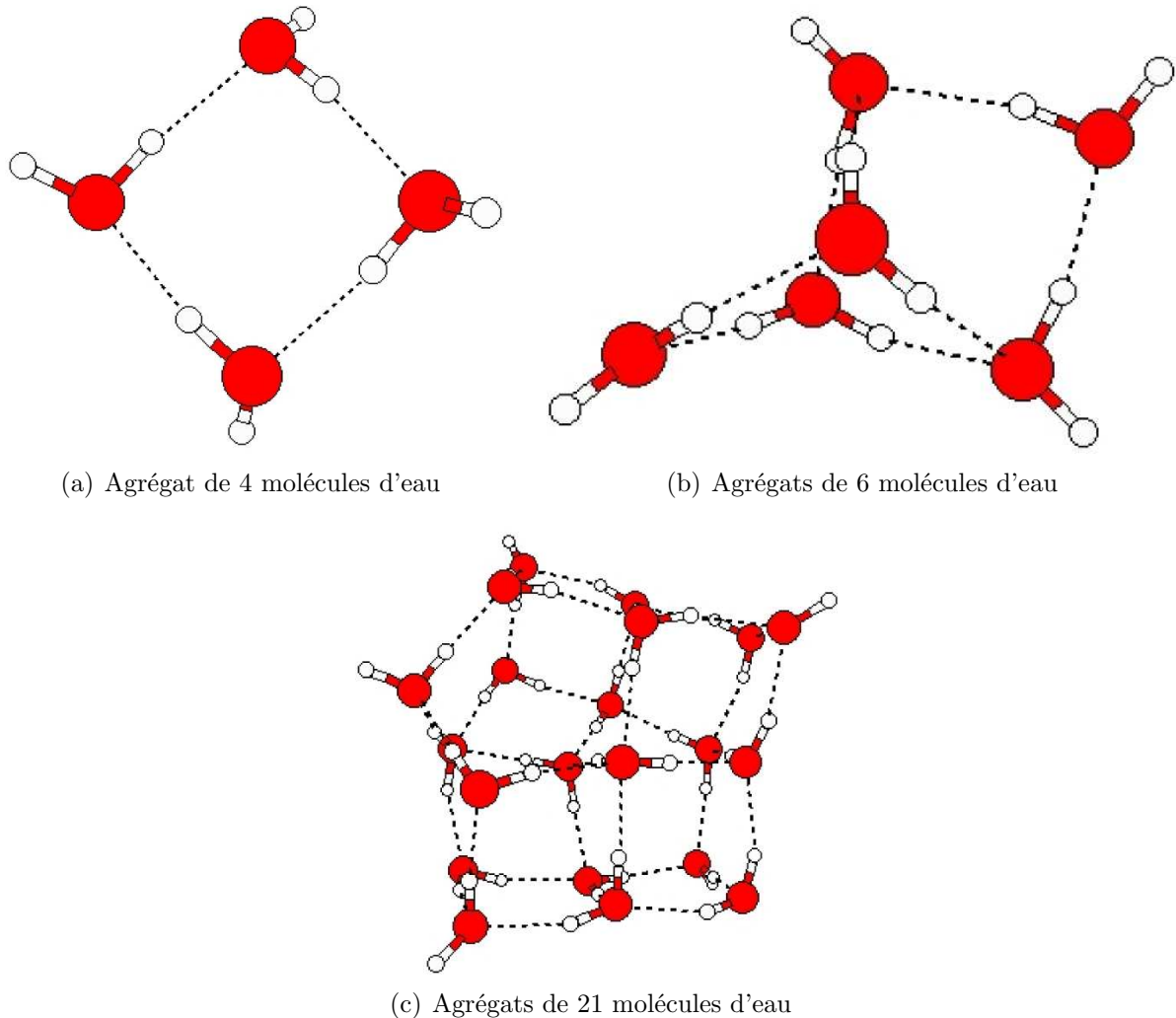


FIG. 1.26 – *Structure d'énergie minimum de quelques agrégats d'eau*

De la même façon, le potentiel d'ionisation des agrégats d'eau décroît avec le nombre n de molécules agrégées jusqu'à $n=6$ puis reste constante autour de 3,2 eV (le potentiel de la molécule H_2O est de 12,59 eV [74]), c'est à dire une valeur identique au potentiel d'ionisation de la glace Hertel *et al.* [75].

Ces agrégats d'eau constituent un excellent intermédiaire entre la phase diluée et la phase condensée. Ceci a récemment été mis en évidence par Ohrwall *et al.* [76]. Dans cette expérience, les électrons de coeur d'agrégats d'eau produits par un jet supersonique ont été éjectés par rayonnement synchrotron. Ceci a permis de mesurer des spectres d'électron Auger (AES). Ces spectres AES des agrégats d'eau ont été interprété comme traduisant une phase intermédiaire entre les spectres moléculaires et les spectres de l'eau en phase

solide (cf. figure 1.27).

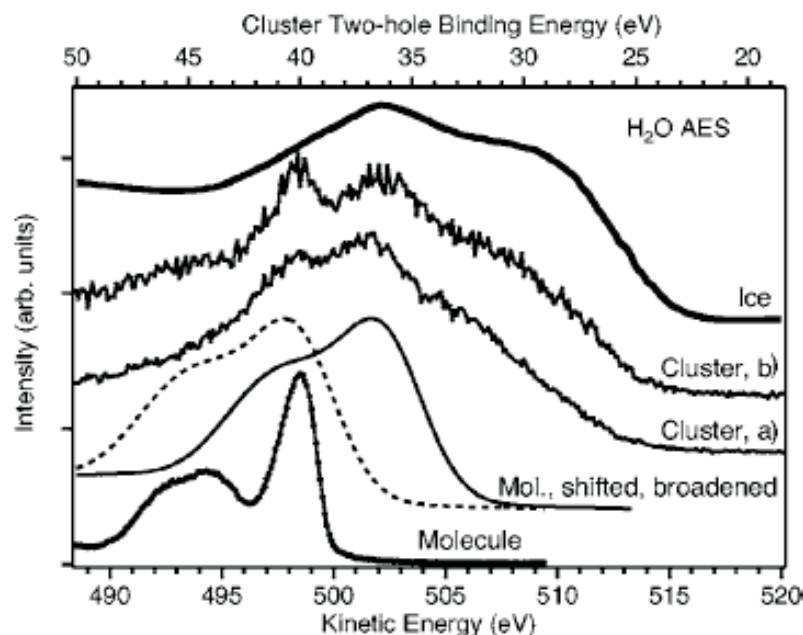


FIG. 1.27 – Spectres Auger de la molécule d'eau, d'agrégats d'eau de deux tailles (a et b) et de la glace. Le spectre d'agrégats (a) provient d'agrégats plus petits que (b). La contribution de la molécule est observée sur les spectres d'agrégats, en particulier le pic intense à 498,6 eV. Une version élargie du spectre moléculaire (ligne en tiret), ainsi qu'une version élargie et décalée de 3,9 eV sont également représentées [76].

Annonçons d'ores et déjà que l'objectif d'étudier les agrégats d'eau, nécessite au préalable une optimisation de la production de la cible d'agrégats (cf. chapitre 2) et que seuls les résultats d'une première expériences seront présentés dans ce manuscrit (cf. chapitre 4).

1.3.2 Effet isotopique sur la fragmentation de molécules

Sélectionner la liaison chimique que l'on veut rompre au cours d'une réaction est certainement l'un des défis les plus excitants en chimie. Ceci suppose une compréhension des mécanismes de fragmentation et de leur sélectivité qui requiert bien souvent une connaissance détaillée des surfaces de potentiel des différents niveaux d'énergie peuplés. Une description de la fragmentation de l'isotopomère de l'eau (HOD), fournit un prototype triatomique idéal pour étudier la sélectivité de la rupture des liaisons. Comme il s'agit d'une molécule hydrogénée, il est en effet possible de tirer profit du grand rapport de masse entre H et D qui magnifie la différence isotopique. Des études détaillées ont été réalisées dans le cas de la photodissociation résonnante de la molécule neutre (voir par exemple, [77] pour une revue). Ce type d'expérience qui déroule en deux étapes :

- un premier laser (longueur d'onde $\lambda_1 = 725$ nm) prépare un mode propre de vibration de la molécule ;

- un deuxième laser (longueur d'onde $\lambda_2 = 218\text{-}266\text{ nm}$) permet la photodécomposition de molécules vibrationnellement excitées.

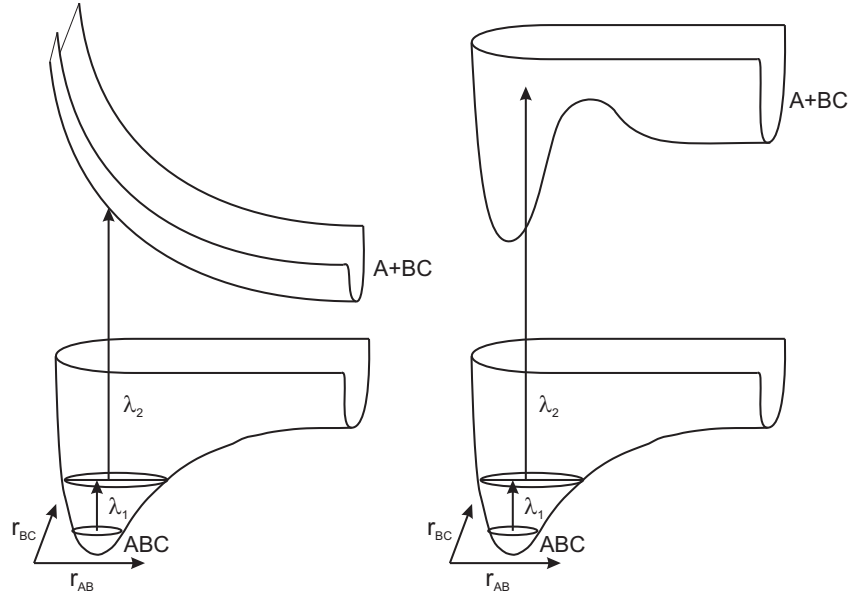


FIG. 1.28 – *Processus de photodissociation et de prédissociation* [77]

Ce type d'expérience a démontré une grande sélectivité dans le rapport de branchement entre $\text{OH}+\text{D}$ et $\text{OD}+\text{H}$ (désigné sous le nom 'd'effet isotopique') et une dépendance forte en fonction de λ_2 . Dans ces expériences, les auteurs ont démontré que ce rapport de branchement dépendait crucialement de l'état vibrationnel intermédiaire avant photodissociation sur une surface purement répulsive de la molécule. Par exemple, Crim *et al.* [78] ont rapporté un rapport OD/OH supérieur à 15 : 1 pour la dissociation de HOD excité dans l'état vibrationnel $4 \nu_{\text{OH}}$ à une longueur d'onde de photodécomposition de 266 nm (la rupture de la liaison O-H est alors 15 fois plus probable que celle de la liaison O-D), alors qu'*a contrario* un rapport inverse de 1 : 2.6 a été trouvé après excitation dans l'état $3 \nu_{\text{OD}}$ [79]. En fait, plus le niveau de vibration peuplé est haut, plus l'effet isotopique qui en résulte est fort.

Par comparaison avec le cas de la molécule neutre, très peu d'études ont été menées concernant un quelconque effet isotopique concernant la dissociation d'ions moléculaires HOD^+ et HOD^{2+} . Récemment, Sayler *et al.* [80–82] ont rendu compte d'un effet isotopique dans la voie de dissociation ultra minoritaire $\text{X}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{X}_2^+ + \text{O}$, où $\text{X} = \text{H}$ ou D pour des ions légers induisant la simple ionisation des molécules H_2O et D_2O . Piancastelli *et al.* [83] ont déjà observé un effet isotopique similaire sur cette voie à la suite d'une excitation d'électrons de coeur de l'oxygène $\text{O}(1s)$ par des photons de grande énergie. L'excitation des modes de bending a été invoquée pour justifier l'observation de ces fragments D_2^+ mais la compréhension des mécanismes mis en jeu pour expliquer cet effet reste peu satisfaisante aux dires même des auteurs [81].

Les résultats qui concernent la fragmentation de HOD^{2+} sont encore plus rares. Les

rapports de branchement mesurés par Richardson *et al.* [84] pour des molécules de HOD doublement ionisées par la lumière d'une lampe de HeII sont, à notre connaissance, le seul résultat publié dans la littérature. Comme dans le cas des lasers, l'excitation est presque résonnante (quoique la lumière continue de HeII contienne principalement $HeII\alpha$ (40,8 eV) mais également $HeII\beta$ (48,4 eV)). Ces auteurs ont présenté une déduction systématique des rapports de branchement à partir de la mesure en coïncidence du temps de vol des deux premiers fragments chargés menant à un rapport OD^+/OH^+ autour de 5. Cependant, il faut noter que l'angle solide de collection des fragments était petit et, par conséquent, la détermination du rapport de branchement indirecte. De plus, la détermination de la distribution d'énergie cinétique effectuée à basse résolution ne donne pas accès aux états peuplés lors de la collision. Une mesure de KER moyen de $4,7 \pm 0,5$ eV a été mesurée pour les deux voies de dissociation à deux corps $HOD^{2+} \rightarrow H^+ + OD^+$ et $HOD^{2+} \rightarrow D^+ + OH^+$.

Atabek *et al.* [85] ont essayé d'analyser ce résultat en appliquant une analyse à l'aide d'un modèle '*Franck-Condon tridimensionnel*' assumant que la dissociation se produit sur une surface répulsive possédant un point de selle. Les auteurs ont supposé, que la physique du processus de dissociation est gouvernée par le recouvrement entre les fonctions d'onde de l'état fondamental et de l'état excité. Ils ont conclu que, l'effet isotopique est principalement régi par la disposition relative des surfaces de potentiel des états fondamental et excités plutôt que par les valeurs relatives des constantes de force et du couplage des modes de vibration. Dans cette optique, une bonne connaissance des surfaces d'énergie potentielle semble être cruciale et le rapport de branchement prévu s'avère très sensible à ce choix.

La situation est beaucoup plus complexe dans le cas de l'impact (non-résonnant) d'ions rapides multichargés, connu pour être un outil efficace pour pouvoir fortement ioniser les molécules. Dans ce cas, la sélectivité de la rupture d'une des liaisons ne peut pas être monitorée par une variation de la longueur d'onde de la radiation ionisante préparant un état de départ. Afin de pouvoir observer un éventuel effet isotopique sur la fragmentation de HOD induite par des ions multichargés et ce d'une manière non ambiguë, nous proposons d'étudier la fragmentation de HOD^{2+} en comparant la production de $H^+ + OD^+$ et la production de $D^+ + OH^+$. Expérimentalement, la détection est évidemment complète (puisque'il n'y a aucun fragment neutre qui ne pourrait être détecté). Ces voies de fragmentation à deux corps sont peuplées de façon importante en dépit de la concurrence avec la voie de dissociation à trois corps ($H^+ + D^+ + O$), alors que des états de charge plus élevés mènent seulement à la complète atomisation de la molécule. D'un point de vue théorique, des calculs précis ont été récemment effectués sur les surfaces d'énergie potentielle du dication dans son état fondamental et dans des états excités [86–88]. La mesure de l'intensité de cet effet isotopique sera bien entendu accompagné de la mesure à haute résolution des distributions de KER correspondantes.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

Sommaire

2.1	Les ions lourds du GANIL	44
2.1.1	Principe général	44
2.1.2	Structure temporelle du faisceau	45
2.2	Production de la cible	45
2.2.1	Production d'un jet supersonique	45
2.2.2	Production de la molécule	50
2.2.3	Mécanisme de production des agrégats	51
2.2.4	Influence des paramètres de la source sur la production d'agrégats	54
2.3	Principe de la détection	60
2.3.1	Principe du spectromètre	60
2.3.2	La mesure du temps de vol	63
2.3.3	Localisation de l'arrivée des ions sur le détecteur	64
2.3.4	Synchronisation des signaux	67
2.4	Chaîne d'acquisition	67
2.4.1	Les codeurs	68
2.4.2	Le trigger	69
2.5	Conclusion	70

Dans ce chapitre, nous allons voir dans le détail quels sont les éléments qui constituent le dispositif expérimental utilisé au cours de nos expériences. Nous allons décrire d'abord la production du projectile par le GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), celle de la cible produite par un jet supersonique, enfin le système de détection utilisé.

2.1 Les ions lourds du GANIL

2.1.1 Principe général

Les ions accélérés par le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) sont produits par une source ECR et sont injectés dans un premier cyclotron à secteurs plats [89], C_0 , de manière à les pré-accélerer afin de pouvoir être injectés sur la première orbite d'un Cyclotron à Secteurs Séparés CSS1. A la sortie de ce premier CSS, les ions ont acquis une énergie allant de 4 à 13 MeV/A. Cette gamme d'énergie est appelée gamme de moyenne énergie. Les ions sont ensuite épluchés par une cible mince de carbone pour augmenter leur charge (facteur 2,5) et injectés dans un second cyclotron CSS2 identique au premier. Ceci permet d'obtenir en sortie de CSS2 des ions dont l'énergie peut atteindre 24 MeV/A pour le $^{238}\text{U}^{58+}$ à 96,4 MeV/A pour le $^{12}\text{C}^{6+}$.

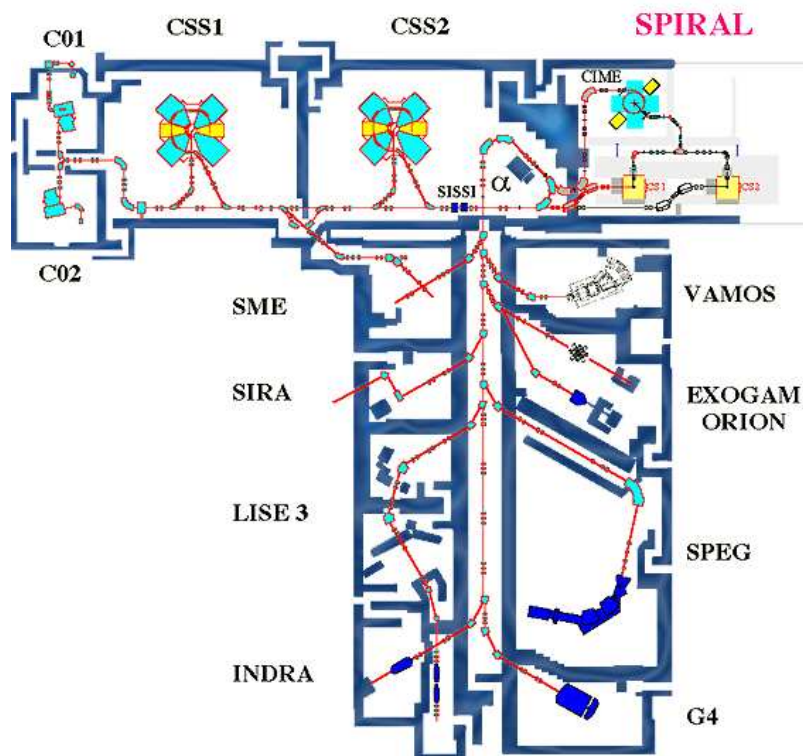


FIG. 2.1 – *Implantation des lignes du GANIL*

Pour nos expériences, nous nous sommes placés en sortie de CSS1 sur la Sortie Moyenne Énergie (SME). Cette sortie située en aval de l'éplucheur situé entre CSS1 et CSS2, récupère les ions non sélectionnés pour l'injection dans le deuxième CSS. La SME fonctionne donc en parallèle du faisceau GANIL principal. De plus un deuxième éplucheur situé directement sur la ligne SME, nous permet de modifier un peu l'état de charge du projectile. Par exemple, si le faisceau délivré par CSS1 est du C^{5+} , nous pouvons nous servir de cet éplucheur pour utiliser des ions C^{6+} .

Nous avons regroupé dans le tableau suivant (tableau 2.1), quelques exemples des

faisceaux utilisables au GANIL.

Elément	Haute énergie (HE)		Moyenne énergie (SME)	
	Energie MeV/A	Charge	Energie MeV/A	Charge
^{12}C	95	6	13,7	5
^{36}Ar	95	18	13,7	17
^{86}Kr	60	34	9	32
^{129}Xe	44	44	6,1	41
^{208}Pb	29	56	4,5	53

TAB. 2.1 – *Energie et état de charge de quelques faisceaux d'ions du GANIL*

2.1.2 Structure temporelle du faisceau

Au GANIL, le faisceau est pulsé à une fréquence de l'ordre de 10 MHz en paquets d'ions qui ont une extension de phase d'environ 4° . Ceci signifie que l'on a un paquet d'ions environ toutes les 100 ns et dont l'extension temporelle est de $\frac{4}{360} \cdot 100 \text{ ns} = 1,1 \text{ ns}$. Il faut éviter que deux collisions consécutives ne se produisent dans une fenêtre de $6 \mu\text{s}$ (temps correspondant à l'acquisition d'un événement). Il existe au GANIL un dispositif appelé '*suppresseur de paquets*' qui permet de ne laisser passer qu'une proportion donnée de paquets. Ce dispositif ne peut cependant être attribué qu'à l'expérience '*pilote*'. L'unique façon d'espacer les collisions successives est de réduire l'intensité du faisceau pour limiter leur occurrence. Compte tenu de la gamme de temps de vol que nous voulons mesurer, il faut arriver à un taux maximum de collisions par paquet de : $\frac{100\text{ns}}{6\mu\text{s}} = 0,016$. Lorsque l'intensité du faisceau est suffisamment réduite pour atteindre ce taux de collision, il faut alors être capable de déterminer si une collision a eu lieu ou non. Une signature de cet événement est la détection d'électrons consécutifs à l'ionisation de la molécule cible.

2.2 Production de la cible

Nous avons défini dans le chapitre précédent que notre cible serait de l'eau sous forme de molécule isolée ou sous forme d'agrégats. Nous avons opté pour l'utilisation d'un jet moléculaire de type supersonique.

2.2.1 Production d'un jet supersonique

2.2.1.1 Caractéristiques d'un jet supersonique

Notre choix concernant la production des cibles, s'est porté sur une source de type '*jet supersonique*'. Ce type de source possède de nombreux avantages :

- le premier, est la relative simplicité de fonctionnement d'une telle source. Ce type de source repose en effet sur la détente d'un gaz à travers le trou d'une enceinte ;

- ensuite, les distributions de vitesse et l’étendue spatiale du jet sont très étroites pour un jet supersonique. Cela permet de déterminer avec une grande précision le point de collision ;
- par ailleurs, la densité d’un jet supersonique est importante ($\approx 10^{11} \text{ at/cm}^3$). Cela permet donc d’accroître le taux de comptage ce qui est important dans des expériences ayant un temps de faisceau limité ;
- enfin comme nous l’avons déjà dit ce type de source permet de produire soit des molécules, soit des agrégats. Nous verrons par la suite quels sont les paramètres de la source qui nous permettent de choisir le type de cible produite.

Nous allons maintenant voir dans les détails le principe de fonctionnement d’une telle source.

2.2.1.2 Mécanismes de production d’un jet supersonique

La façon la plus simple de générer un jet moléculaire consiste à utiliser une enceinte contenant le gaz moléculaire et y percer un trou. Dans ce cas simple, on est en présence d’un jet effusif dont la dispersion de vitesse longitudinale est relativement importante (voir figure 2.2). Une seconde façon, plus élaborée consiste à réaliser une détente isentropique du gaz moléculaire dans le vide. Cette détente s’accompagne d’une diminution de la température moléculaire, générant un jet supersonique dont la distribution de vitesse longitudinale est largement plus étroite que dans le cas du jet effusif.

Le paramètre le plus pertinent permettant de distinguer les deux régimes s’appelle le nombre de Knudsen K [90], défini comme le rapport entre le libre parcours moyen $\bar{\Lambda}$ des particules dans la source et le diamètre L du trou par lequel s’échappe le gaz :

$$K = \frac{\bar{\Lambda}}{L} \quad (2.1)$$

- lorsque $K \gg 1$, on est dans le cas de l’écoulement effusif. Les particules passent à travers le trou sans avoir un changement de trajectoire notable. La distribution de vitesse du jet est peu affectée, et elle est l’image de la distribution de vitesse à l’intérieur de l’enceinte ;
- dans le cas où $K \ll 1$, on est en présence d’un jet supersonique. Du point de vue de la mécanique des fluides les particules sont dans un régime d’écoulement laminaire, elles passent à travers l’ouverture de l’enceinte (la tuyère) qui présente un diamètre plus grand que le libre parcours moyen des molécules dans la source. Dans ce cas un grand nombre de collisions sont mises en jeu et il y a accumulation de molécules au niveau de la tuyère. Cette accumulation de molécules accélère les molécules possédant une vitesse inférieure à la vitesse moyenne, et ralentit les molécules dont la vitesse est supérieure à la vitesse moyenne. La distribution de vitesse à la sortie de la tuyère est par conséquent plus étroite que la distribution de vitesse à l’intérieur du réservoir. Le

second rôle des collisions est d'assurer un refroidissement rotationnel des molécules [91].

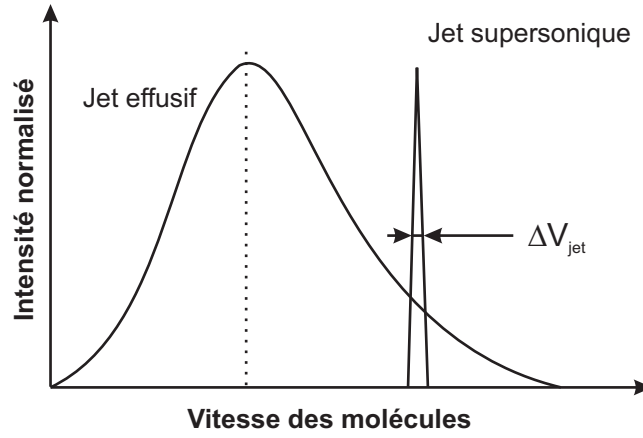


FIG. 2.2 – Distribution de vitesse suivant l'axe de la tuyère pour un jet effusif et pour un jet supersonique

Dans le cas des gaz parfaits, la vitesse d'un jet supersonique est alors donnée par l'équation de De Saint-Venant et Wantzel [90] :

$$v_{jet} = \sqrt{\frac{2R}{M} \frac{\gamma}{\gamma - 1} T_0} \quad (2.2)$$

T_0 la température de la source, M la masse molaire des molécules du jet, γ le coefficient de Poisson du gaz étudié et R la constante des gaz parfait (égale à $8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Pour l'eau, $M = 18.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$, $\gamma = 4/3$. Donc l'équation 2.2 devient alors :

$$v_{jet} = \sqrt{3695,4 \cdot T_0} \quad (2.3)$$

2.2.1.3 Structure du jet supersonique

Jusqu'ici nous avons décrit la détente d'un gaz dans un vide supposé parfait. Deux approches expérimentales sont couramment réalisées pour se rapprocher de cette condition idéale. Soit on diminue la pression dans l'enceinte où se détend le gaz grâce à un système de pompage très puissant (avec un débit de l'ordre d'une dizaine de milliers de litres par seconde pour atteindre un vide de l'ordre de 10^{-4} mbar), soit on augmente la pression P_0 (cf figure 2.3) (de 1 à 10 bars) du gaz dans la tuyère. Sous l'effet de cette pression, il va se former dans la chambre de détente une structure d'onde de choc [92] entre les molécules du jet et celle du gaz résiduel, à l'intérieur de laquelle les molécules du gaz résiduel ne pourront pénétrer. C'est la zone de silence. La partie centrale du jet est alors protégée, isolée du gaz de l'enceinte 1 qui peut être sous une pression de 10^{-2} mbar (vide primaire). Dans une telle cellule fermée, la détente du jet supersonique est réalisée comme dans un

vide parfait. On utilise alors un écorceur qui perce l'onde de choc et prélève un faisceau de molécules monocinétiques. Ce faisceau passe ensuite par un collimateur qui l'affine et limite la zone d'échange entre les chambres 2 et 3, autorisant un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar dans la chambre de collision (chambre 3), alors qu'il n'est que de 10^{-5} mbar dans la chambre 2 (principe du pompage différentiel).

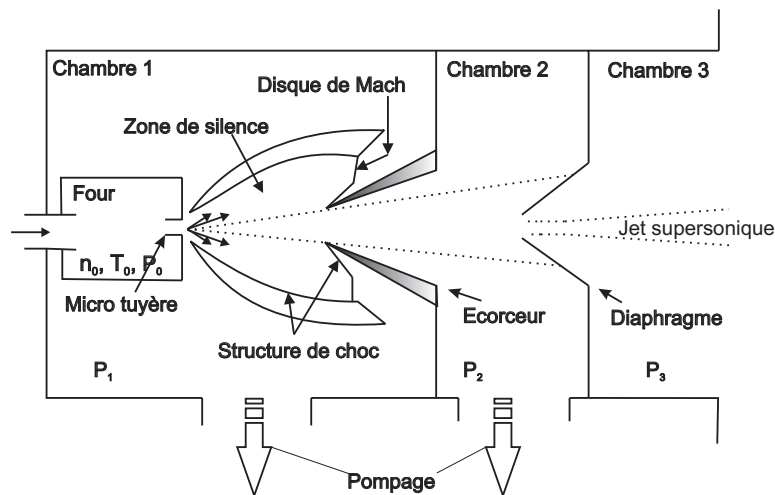


FIG. 2.3 – *Structure du jet supersonique*

Le générateur de jet supersonique que nous avons utilisé au cours de nos expériences est de type '*Campargue*' [93]. Il se compose d'un réservoir chauffé (le '*four*') dans lequel se trouve l'eau sous forme liquide. C'est à l'aide d'éléments chauffants que l'on va pouvoir faire passer l'eau de la phase liquide vers la phase gazeuse. Il faut noter qu'il est possible de mélanger le gaz provenant du four avec du gaz provenant d'une autre source (nous discuterons l'intérêt de ce '*gaz porteur*' par la suite).

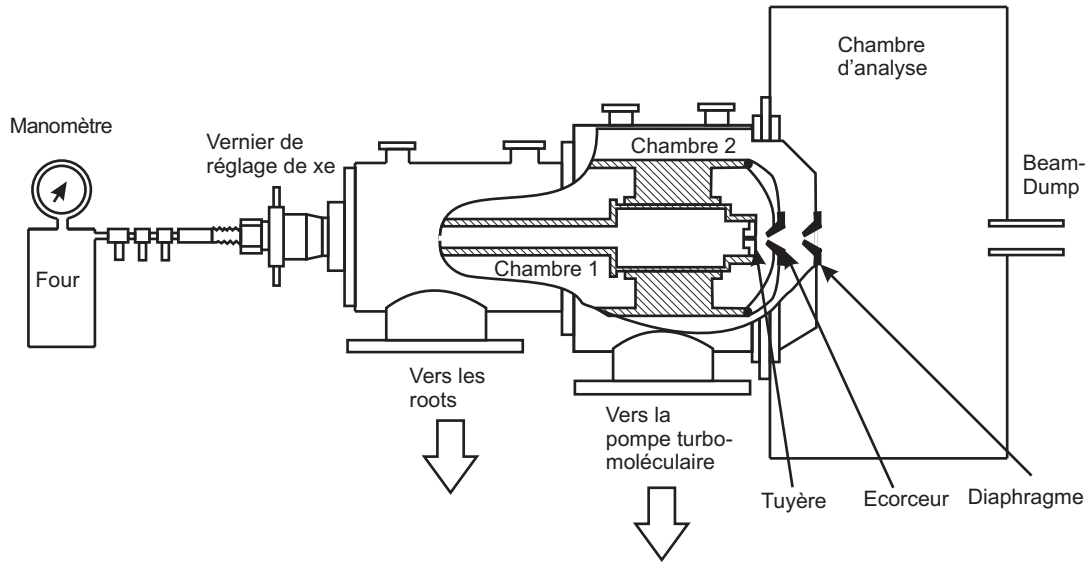


FIG. 2.4 – Vue d'ensemble du système générateur de jet et chambre d'analyse

Le gaz initialement à la pression P_0 dans le four, se détend dans la première chambre à travers la tuyère, dont la position est réglable par rapport à l'écorceur qui sépare la chambre 1 et la chambre 2. La divergence du jet émergeant dans la chambre d'analyse est fixée par un diaphragme situé en sortie de la seconde chambre.

Le bon fonctionnement du jet dépend fortement des pressions régnant dans chaque enceinte. Chacune d'elles possède son propre système de pompage. En ce qui concerne la chambre 1 (figure 2.4), nous avons utilisé un système de pompage composé de trois pompes montées en série : une pompe roots de $2050 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, une pompe roots de $253 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et une pompe à palette de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le pompage de la chambre 2 est assurée par une pompe turbo-moléculaire de $400 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ associée en série à une pompe primaire. Enfin, le système de pompage utilisé pour la chambre de collision est constitué d'une pompe turbomoléculaire de $400 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ et d'un piège à azote. Ce piège à azote a pour but de piéger le maximum d'eau présente dans le gaz résiduel de la chambre de collision.

Par ailleurs, pour éviter la diffusion du jet sur les parois de la chambre d'analyse après le point de collision, ce dernier est dirigé à travers un tube étroit (appelé 'beam-dump') vers une pompe turbo-moléculaire. Notons qu'un clapet étanche permet d'isoler le générateur de jet de la chambre de collision.

Eléments	Pression	Diamètre de sortie
P_0	qq bars	$30\text{-}75 \text{ } \mu\text{m}$
P_1	$10^{-3}\text{-}10^{-4} \text{ mbar}$	$463 \text{ } \mu\text{m}$
P_2	$10^{-6}\text{-}10^{-4} \text{ mbar}$	$500 \text{ } \mu\text{m}$
P_3	10^{-7} mbar	10 mm
P_{BD}	10^{-7} mbar	-

TAB. 2.2 – Pression et diamètre de sortie de chacune des chambres de notre système

Le diamètre 'optique' ainsi que sa divergence sont définis par la géométrie de l'ensemble *tuyère-écorceur-diaphragme* [15].

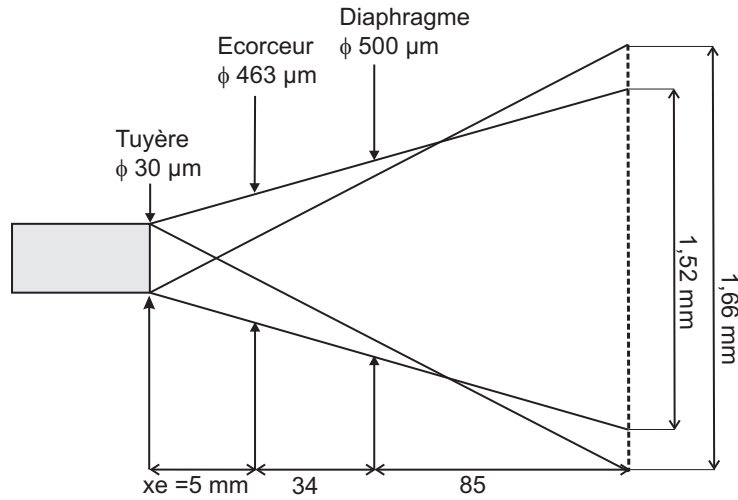


FIG. 2.5 – Diamètre du jet supersonique dans la chambre d'analyse

La configuration utilisée lors de l'expérience conduit à un diamètre théorique au point de collision (c'est à dire à 85 mm du diaphragme) de l'ordre de 1,52 mm pour la zone d'intensité maximum, et de 1,66 mm pour la zone de pénombre (cf. figure 2.5)

2.2.2 Production de la molécule

2.2.2.1 Molécule d'eau

La production de la molécule d'eau va se faire en réglant les paramètres du jet de façon à avoir la cible sous forme moléculaire (*i.e.* une tuyère de 30 μm et pas de gaz porteur). Durant les expériences, nous avons travaillé à une température de 358 K. La formule 2.3 nous donne ainsi une vitesse théorique du jet supersonique égale à 1145 $m.s^{-1}$. La vitesse mesurée¹ de 1155 $m.s^{-1}$ est donc en parfait accord avec ce calcul.

2.2.2.2 Molécule HDO

La molécule HDO sera produite en réalisant un mélange dans des proportions stoechiométriques d'eau (H_2O) et d'eau lourde (D_2O). Ce mélange permet de former la molécule HDO dans les proportions suivantes :

$$n_{HDO}^2 = K_{HDO} \cdot n_{H_2O} \cdot n_{D_2O} \quad (2.4)$$

avec n_{HDO} est le nombre de moles d'HDO, n_{H_2O} le nombre de moles d'eau, n_{D_2O} le nombre de moles d'eau lourde et K_{HDO} la constante d'équilibre égale à 3,82 [94]. Cela nous donne :

¹Nous reviendrons en détail sur la méthode utilisée pour déterminer expérimentalement la vitesse du jet dans le chapitre 3

25,28 % de H_2O , 25,28 % de D_2O et 49,42 % de HOD .

2.2.3 Mécanisme de production des agrégats

2.2.3.1 Approche qualitative

Qualitativement, la condensation et la formation d'agrégats peuvent être décrit de façon microscopique et macroscopique.

C'est le dimère qui est le point de départ de la condensation dans l'approche microscopique. Au début de l'agrégation, ce sont les dimères, voir de plus gros systèmes qui vont servir de '*brique*' aux agrégats. Ces dimères existent dans les conditions d'équilibre de la source et se forment par collision à trois corps. Comme la densité initiale d'agrégats dans l'expansion est faible par rapport au nombre de monomères, ce sont les collisions agrégats-monomères qui vont dominer. On peut voir le phénomène d'agrégation comme étant une accumulation de monomères. La densité d'agrégats augmentant, ce sont les collisions agrégats-agrégats qui vont alors prendre le dessus [95].

L'approche macroscopique peut s'expliquer à l'aide d'un diagramme de phase P-T.

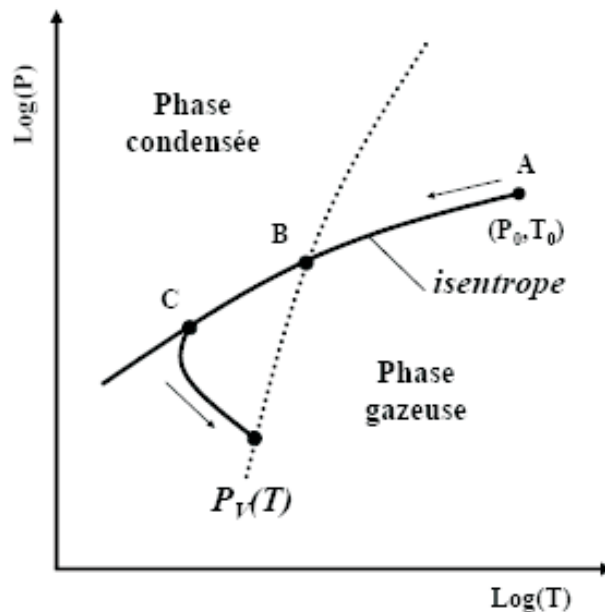


FIG. 2.6 – Diagramme de phase expliquant la formation des agrégats d'eau [95]

L'expansion adiabatique de la vapeur d'eau commence au point A, qui reflète les conditions de température T_0 et de pression P_0 régnant dans le four. Le gaz va alors se détendre le long de l'isentrope jusqu'au point B où il va croiser la courbe de pression de vapeur saturante $P_V(T)$. L'expansion va alors se poursuivre le long de l'isentrope dans la phase liquide. La supersaturation va alors conduire à la formation d'agrégats de façon graduelle pour arriver au point C. La courbe d'expansion va alors retourner sur la courbe

de vapeur saturante $P_V(T)$ à cause de l'excédent de chaleur dégagé par la condensation. Les valeurs (température et pression) de départ et de fin de l'étape de condensation dépendent toutes les deux de l'état thermodynamique initial du système, de sa cinétique et de la durée de l'expansion.

2.2.3.2 Les différentes formes de distribution rencontrées

Nous avons vu précédemment que l'approche microscopique pouvait expliquer la production d'agrégats par accumulation de monomères pour les petits systèmes et par accumulation d'agrégats pour les gros systèmes. Ce double comportement peut par exemple être illustré, dans le cas de CO_2 : ces deux types de régimes vont être caractérisés par des formes de distribution différentes [96].

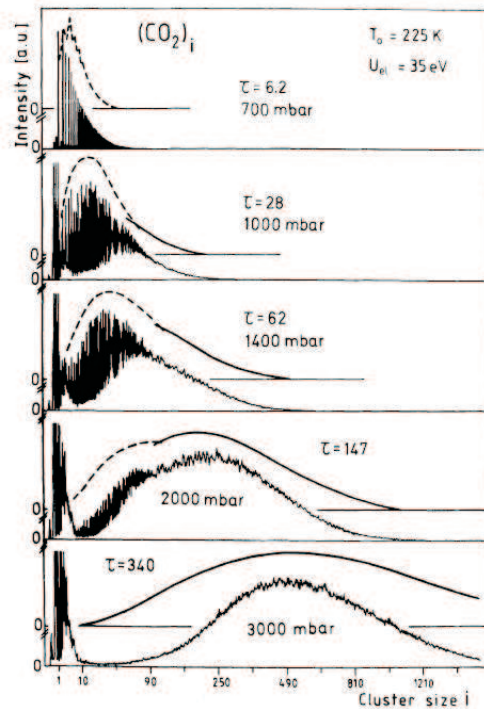


FIG. 2.7 – Évolution de la forme de la distribution de $(CO_2)_n$ lorsque la taille moyenne des agrégats augmente [96].

En effet, alors que les distributions d'agrégats de petite taille vont être représentées par une forme de type exponentiel (panneau supérieur de la figure 2.7), celles d'agrégats de grande taille vont être représentées par des distributions ayant une forme en 'cloche' (type log-normal) (panneau inférieur de la figure 2.7).

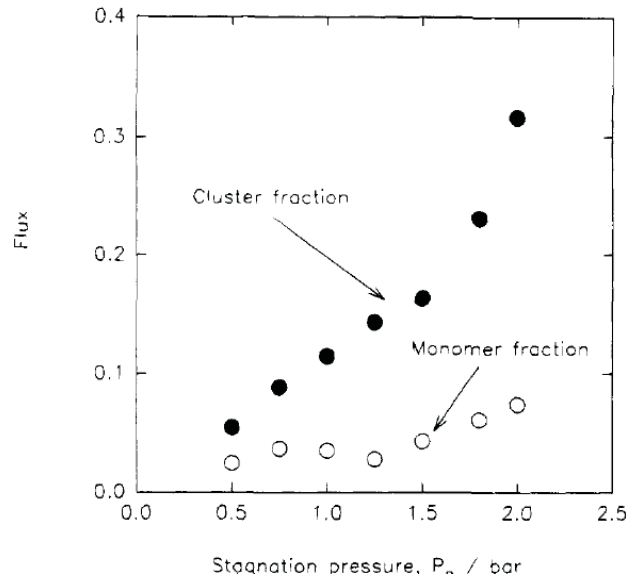


FIG. 2.8 – Évolution de la proportion de monomère et d'agrégats d'eau en fonction de la pression [97]. Expérience réalisée à l'aide d'un jet supersonique de 450 K, avec une tuyère de 0,3 mm.

Il faut également noter que dans tous les cas le monomère est présent. Cependant, il a été montré [97] qu'en augmentant la taille moyenne des agrégats dans la distribution, la proportion d'agrégats par rapport au monomère augmentait elle aussi (voir figure 2.8).

2.2.3.3 Valeur moyenne de la distribution d'agrégats et loi d'Hagena

Maintenant, que nous avons vu de façon qualitative comment se forment les agrégats dans la chambre de collision et quelle est la forme de la distribution de ces agrégats, nous allons tenter d'estimer la taille moyenne des agrégats produits. Pour cela, nous allons utiliser une loi empirique donnée par Hagena [98] et qui définit un paramètre appelé Γ^* qui permet d'estimer l'importance du taux d'agrégation :

$$\Gamma = n_0 d_{eq}^q T_0^{sq-f/2} \quad (0 < q \leq 1) \quad (2.5)$$

$$\Gamma^* = \Gamma / K_{ch} \quad (2.6)$$

Dans cette formule, n_0 et T_0 représentent respectivement la densité et la température de la source, d_{eq} le diamètre du jet, s un paramètre de symétrie de l'écoulement, f le nombre de degrés de liberté de la molécule, $K_{ch} = r_{ch}^{q-3} T_{ch}^\alpha$ ($r_{ch} = (m/\rho)^{1/3}$ et $kT_{ch} = \Delta h$) et q un paramètre provenant de l'expérience ($0 < q \leq 1$).

- si $\Gamma^* < 200$ il n'y a pas d'agrégats qui se forment ;
- si $200 < \Gamma^* < 1000$ transition vers la formation d'agrégats ;
- si $1000 < \Gamma^*$ formation massive d'agrégats.

Ces paramètres ont été déterminés expérimentalement par U. Buck [99]. Pour l'eau [99] ces auteurs donnent : $q=0,634$; $f=6$; $s=1$; $r_{ch} = 3,19 \text{ \AA}$; $T_{ch} = 5684 \text{ K}$

$$\text{Soit : } \Gamma^* = \frac{n_0 d_{eq}^{0,634} T_0^{-2,366}}{K_{ch}} \quad (2.7)$$

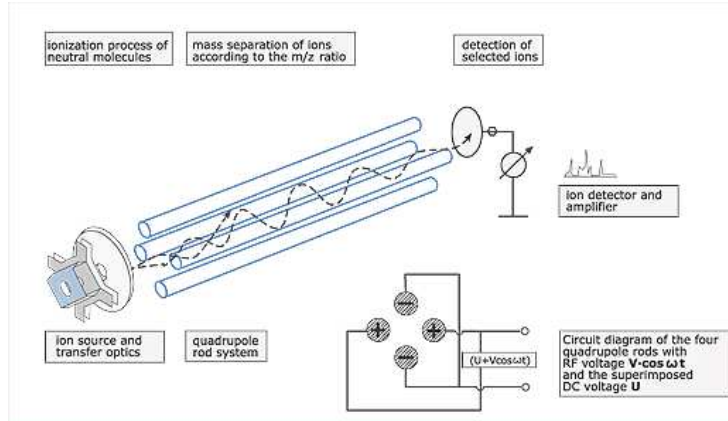
Cette loi ne permet pas de donner la distribution exacte des agrégats, mais il est possible d'estimer la valeur moyenne de cette distribution à l'aide de la loi d'Hagena. Récemment U. Buck [99] a en effet permis d'estimer la taille moyenne $\langle n \rangle$ des agrégats produits en mesurant expérimentalement la distribution en taille des agrégats dans différentes condition expérimentales. Les auteurs en ont déduit une loi semi-empirique :

$$\langle n \rangle = D \left(\frac{\Gamma}{1000 K_{ch}} \right)^a \quad (2.8)$$

où D et a représentent des paramètres libres déduit de l'expérience. Ils trouvent numériquement : $D=11,6$ et $a=1,886$.

2.2.4 Influence des paramètres de la source sur la production d'agrégats

Afin de pouvoir caractériser la source d'agrégats nous avons placé un spectromètre de masse dans le '*beam dump*'. Le spectromètre de masse que nous avons utilisé est de type quadripolaire ('quadrupole mass spectrometer' : QMS) dont le principe est très simple. Les agrégats issus de la source sont ionisés par bombardement électronique en entrant dans le spectromètre. Un champ électrique quadripolaire est créé par un potentiel électrique appliqué à quatre barres parallèles ayant une section hyperbolique. A une énergie de translation suffisamment importante, tous les ions peuvent passer au travers du filtre de masse quadripolaire, mais à une énergie en dessous de 100 eV, une sélectivité par rapport à la masse peut-être obtenue en utilisant des barres de 20 à 30 cm de long. Dans de telles conditions, le filtre de masse agit comme un stabilisateur d'ions si les paires de barres opposées sont connectées électriquement et si on applique une tension continue U et une tension variable $V_0 \cos(\omega t)$ aux quatres barres. Pour un champ particulier, seule une petite plage de masse (m/z) d'ions a un chemin stable et passe à travers le filtre de masse tandis que tous les autres ions ne sont pas transmis.

FIG. 2.9 – *Principe de fonctionnement du QMS*

Ce spectromètre² nous a permis d'identifier les agrégats produits dans une gamme de masse s'étendant jusqu'à 200 unités de masse atomiques (c'est à dire pour des agrégats $(H_2O)_n$ avec n compris entre 1 et 11).

2.2.4.1 Influence de la température

Nous avons vu que dans la loi d'Hagena, le paramètre estimant l'importance du taux d'agrégation dépendait de la température de la source comme $T_0^{-2,366}$. Or, la densité de la source n_0 dépend également dans notre cas de la température. Comme nous avons supposé précédemment que l'eau serait considéré comme un gaz parfait, nous avons :

$$n_0 = \frac{P_0}{RT_0} \quad (2.9)$$

avec P_0 la pression de la source qui est égale à la pression de vapeur saturante.

De plus, P_0 dépend également de façon compliquée de la température. Il est possible de donner cette valeur en utilisant la loi de Goff et Gratch [100] :

$$P_0 = P_c \cdot 10^Z \quad (2.10)$$

$$Z = a \cdot \left(\frac{T_s}{T} - 1\right) + b \cdot \log_{10} \frac{T_s}{T} + c \cdot (10^{d(1-\frac{T}{T_s})} - 1) + f(10^{h(\frac{T_s}{T}-1)} - 1) \quad (2.11)$$

$$\begin{array}{lll} a=-7,90298 & b=5,02808 & c=-1,3816 \cdot 10^{-7} \\ d=11,344 & f=8,1328 \cdot 10^{-3} & h=-3,49149 \\ P_c=1,013246 \text{ bar} & T_s=373,16 \text{ K} & \end{array}$$

TAB. 2.3 – *Paramètres de la loi de Goff et Gratch*

Si on trace l'évolution Γ^* en fonction de T_0 , nous obtenons une allure d'évolution présentée figure 2.10.

²Le spectromètre utilisé est le modèle QMS-200 de chez Balzers

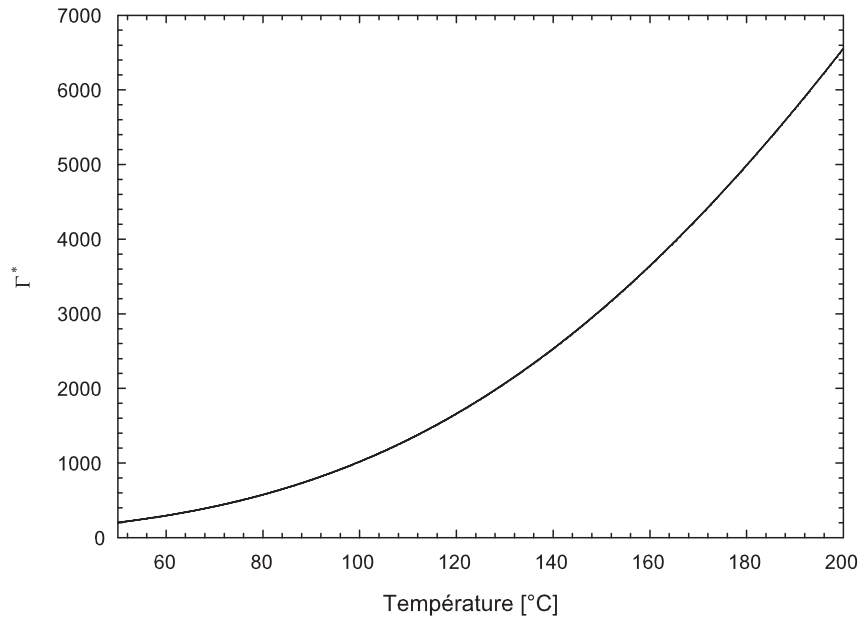


FIG. 2.10 – Evolution de Γ^* en fonction de la température pour une tuyère de 30 μm .

Cette évolution montre qu'une augmentation de T_0 conduit à une augmentation de Γ^* et donc à un accroissement de la quantité d'agrégats produite. Dans un second temps, cette augmentation induit également un accroissement de la taille moyenne des ces agrégats (cf. formule 2.8).

Si maintenant, on regarde expérimentalement comment varie cette production³, on voit clairement figure 2.11 que le fait de doubler la température augmente effectivement la taille moyenne des agrégats. De plus, on constate que nous sommes dans un régime exponentiel de production de petits agrégats. Cette distribution a été normalisée sur le nombre de monomères. On constate que la distribution se déplace vers un $\langle n \rangle$ plus important et que la proportion d'agrégats par rapport au monomère augmente.

³Il faut noter qu'il s'agit de la forme protonée des agrégats d'eau $H(H_2O)_n^+$ que l'on observe sur les spectres. Nous reviendrons en détail sur cela au chapitre 4.

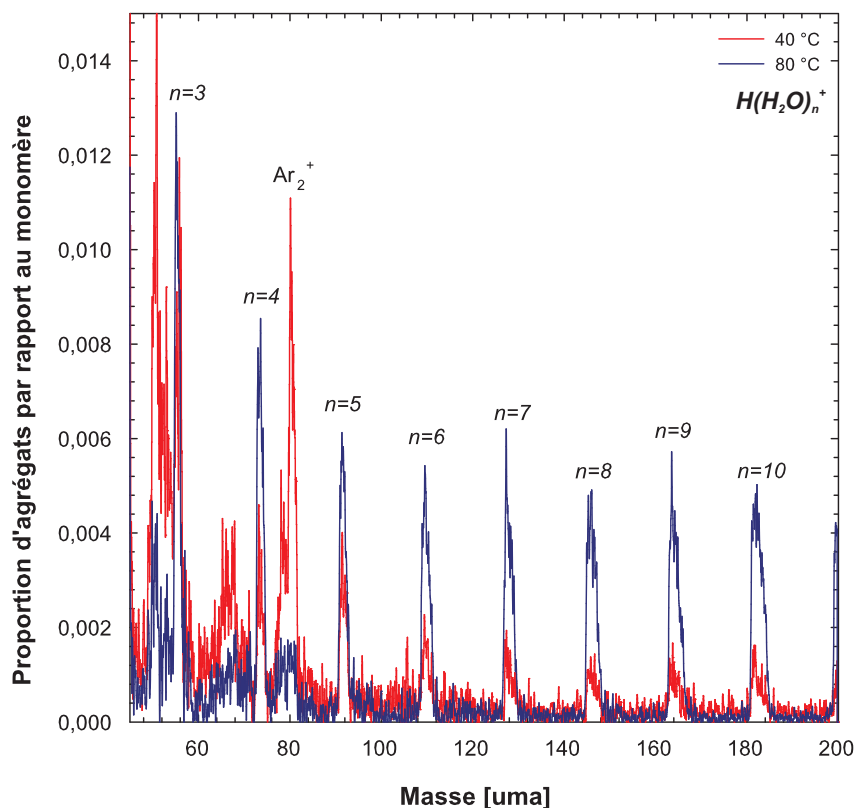


FIG. 2.11 – Comparaison de la production d'agrégats à 40°C et à 80°C. Les autres conditions de l'expérience sont : un diamètre de la tuyère de 75 μm et une pression de gaz porteur 5 bars d'argon.

2.2.4.2 Influence de la tuyère

La loi d'Hagena montre qu'à la fois le diamètre et la forme de la tuyère jouent un rôle dans la production d'agrégats. Commençons par la forme de la tuyère, il existe deux grandes familles de tuyère (cf figure 2.12) : les tuyères convergentes et les tuyères divergentes [101]. Les tuyères divergentes sont surtout utiles pour produire de gros agrégats. En effet, la forme divergente permet de mieux contrôler la détente et de favoriser ainsi l'agrégation de molécules.

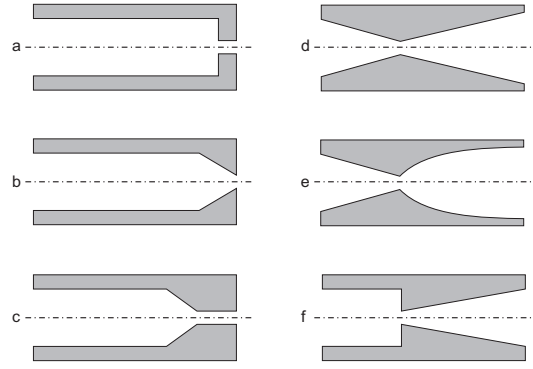


FIG. 2.12 – Différentes formes de tuyères. (a), (b) et (c) sont des tuyères de type convergent. (d), (e) et (f) sont des tuyères de type divergent.

Dans notre cas, souhaitant favoriser la production de petits agrégats, nous avons choisi une tuyère 'convergente' (cf. type a figure 2.12).

Rappelons que le paramètre Γ^* (formule 2.7) évolue en $d^{0,634}$. Par conséquent, on s'attend à voir augmenter la taille moyenne des agrégats dans le jet si l'on augmente la taille de la tuyère. Afin de vérifier cela, nous avons mesuré la distribution d'agrégats pour deux diamètres de tuyère différents (fig. 2.13).

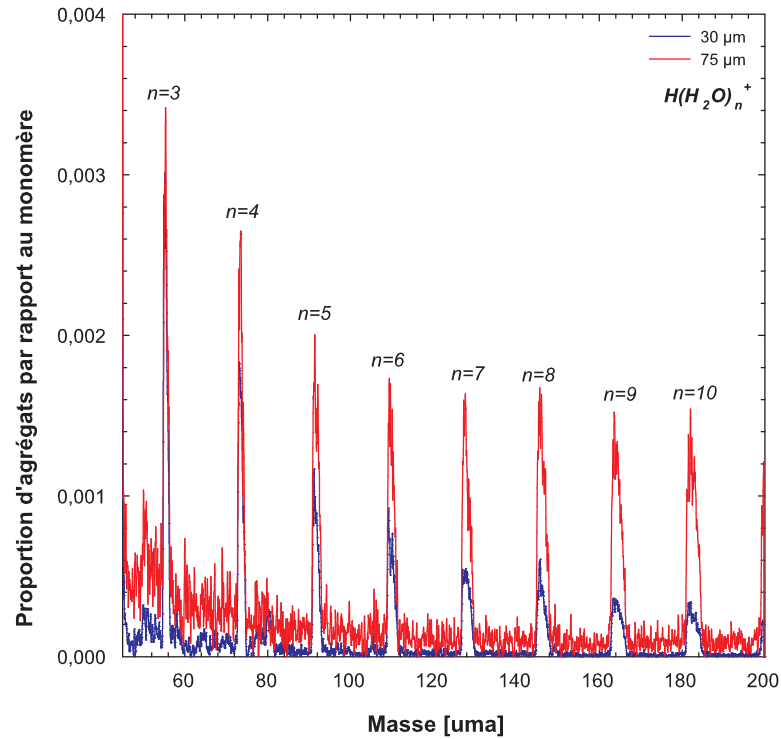


FIG. 2.13 – Évolution de la distribution d'agrégats d'eau pour deux diamètres de tuyère, 30 et 75 μm . Les autres conditions de la source sont : une température de 80°C et une pression de gaz porteur de 4 bars d'argon.

On constate qu'en augmentant le diamètre de la tuyère on augmente effectivement non

seulement la taille moyenne de la distribution, mais également la proportion d'agrégats par rapport au monomère.

2.2.4.3 Utilisation d'un gaz porteur

Le dernier paramètre de la source sur lequel nous pouvons jouer pour favoriser la production d'agrégats est l'utilisation d'un gaz porteur. En effet, le gaz porteur va permettre de thermaliser le jet et d'évacuer la chaleur produite par la formation des agrégats. Il va stabiliser les agrégats en empêchant ces derniers d'évaporer des fragments neutres. Nous avons donc également étudié comment se comporte la production d'agrégats lorsque l'on augmente la pression de gaz porteur.

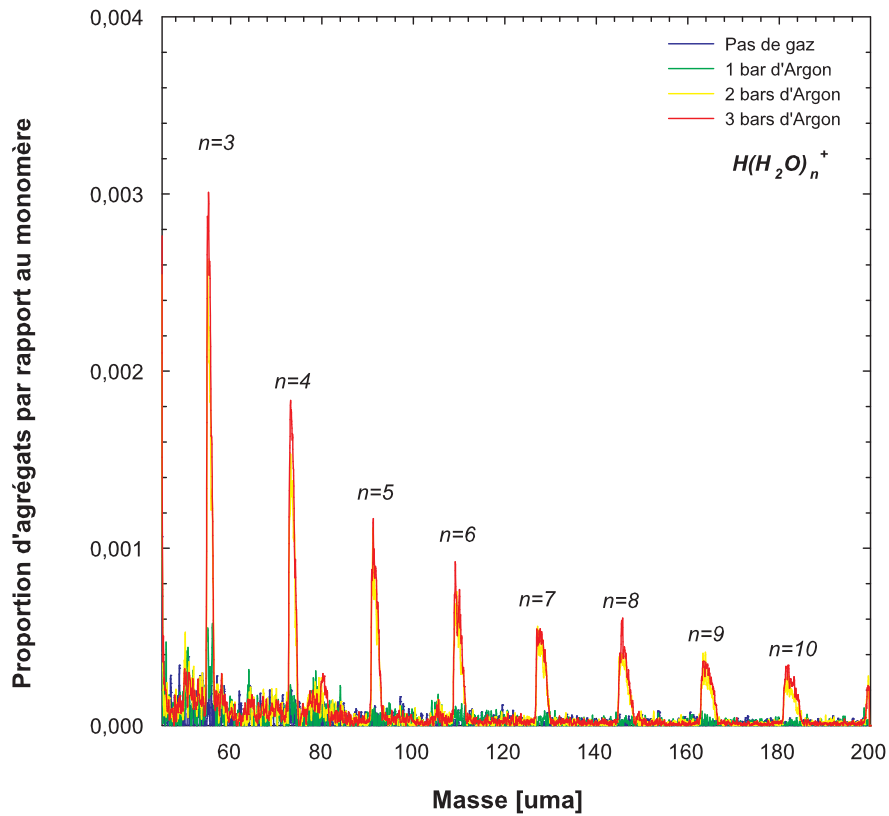


FIG. 2.14 – Comparaison de la production d'agrégats pour différentes pressions d'argon. Les autres conditions de la source sont : une température de 80°C et une tuyère de $30\ \mu\text{m}$.

Nous constatons figure 2.14 que l'augmentation de la pression conduit à l'augmentation de la taille et de la quantité des agrégats.

La conclusion générale de ces tests de production nous conduit effectivement à des conditions expérimentales optimum (dans la configuration actuelle du dispositif) suivantes : une tuyère de diamètre de $75\ \mu\text{m}$, une température de la source de $\cong 100^\circ\text{C}$, et une pression de plusieurs bars d'Ar comme gaz porteur. Notons que la première expérience de collision ion multichargé - agrégats d'eau dont nous présenterons les résultats

chapitre 4 a été réalisée de façon antérieure à cette optimisation. Nous avons utilisé une tuyère de $30\text{ }\mu\text{m}$, une température de la source de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 1 bar d'argon.

2.3 Principe de la détection

2.3.1 Principe du spectromètre

Le principe du spectromètre utilisé est simple : les fragments chargés créés lors de la collision entre un ion multichargé et une molécule cible sont collectés par un champ électrique et projetés sur un détecteur à localisation (cf. figure 2.15). Dans ce type de dispositif, le temps mis par un fragment ionique pour atteindre le détecteur est directement relié à son rapport masse sur charge. Il s'agit donc d'une technique de spectroscopie de masse par temps de vol qui permettra d'identifier le fragment. La composante du vecteur vitesse initiale le long de l'axe d'extraction de chacun de ces fragments peut donc être obtenue à partir du temps de vol. Les deux autres composantes seront obtenues en combinant une technique d'imagerie à la mesure du temps de vol. C'est alors le point d'impact sur le détecteur sensible en position (DSP) qui sera exploité.

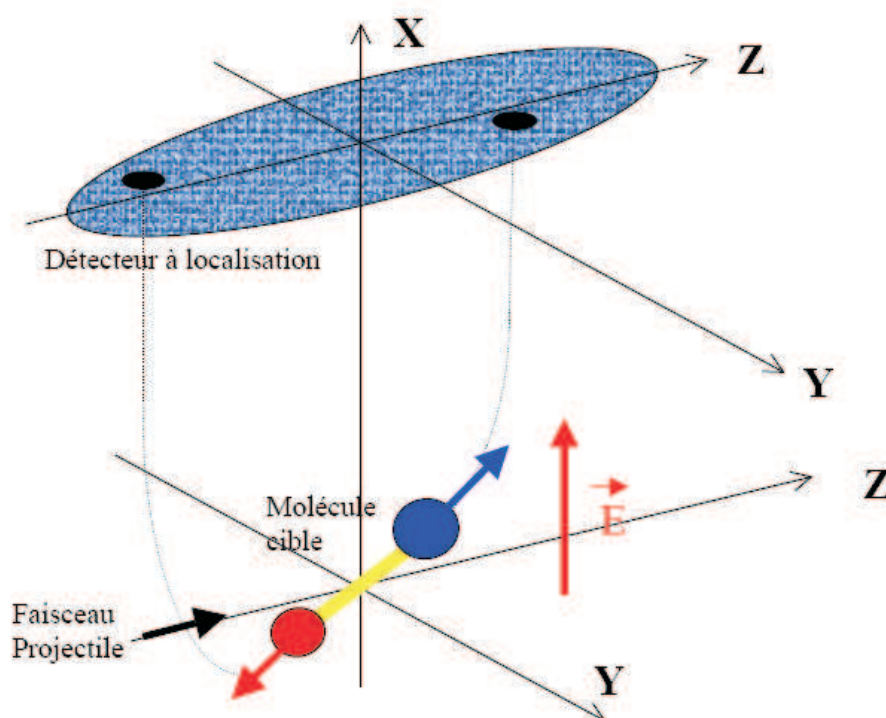


FIG. 2.15 – Schéma de principe du dispositif expérimental.

Le détecteur que nous avons utilisé nous donne accès à deux types d'informations. Premièrement, il nous renseigne sur l'instant d'arrivée des particules à sa surface. Deuxièmement, il nous donne accès aux coordonnées d'arrivée (y,z) de la particule chargée sur

le détecteur. Par conséquent, connaissant l'instant et le point de collision, il est possible d'en déduire sans difficultés les composantes du vecteur vitesse de la particule incidente.

La géométrie du spectromètre que nous avons choisi d'utiliser est de type '*Wiley-McLaren*' [102]. Le spectromètre de temps de vol que nous utilisons possède une géométrie transverse déjà utilisée au laboratoire depuis de nombreuses années [7, 12, 15, 50]. Il se compose de trois zones :

- une première zone appelée '*zone d'extraction*' de longueur d_1 dans laquelle règne un champ électrique uniforme E_1 , c'est dans cette zone que se produit la collision et que sont extraits les fragments ;
- une deuxième zone exempte de champ électrique, de longueur d_2 appelée '*zone de vol libre*' ;
- une troisième zone où règne un fort champ électrique E_3 conférant aux fragments l'énergie nécessaire à une détection efficace par des galettes de micro-canaux, c'est la '*zone de post accélération*' de longueur d_3 (cf. figure 2.16).

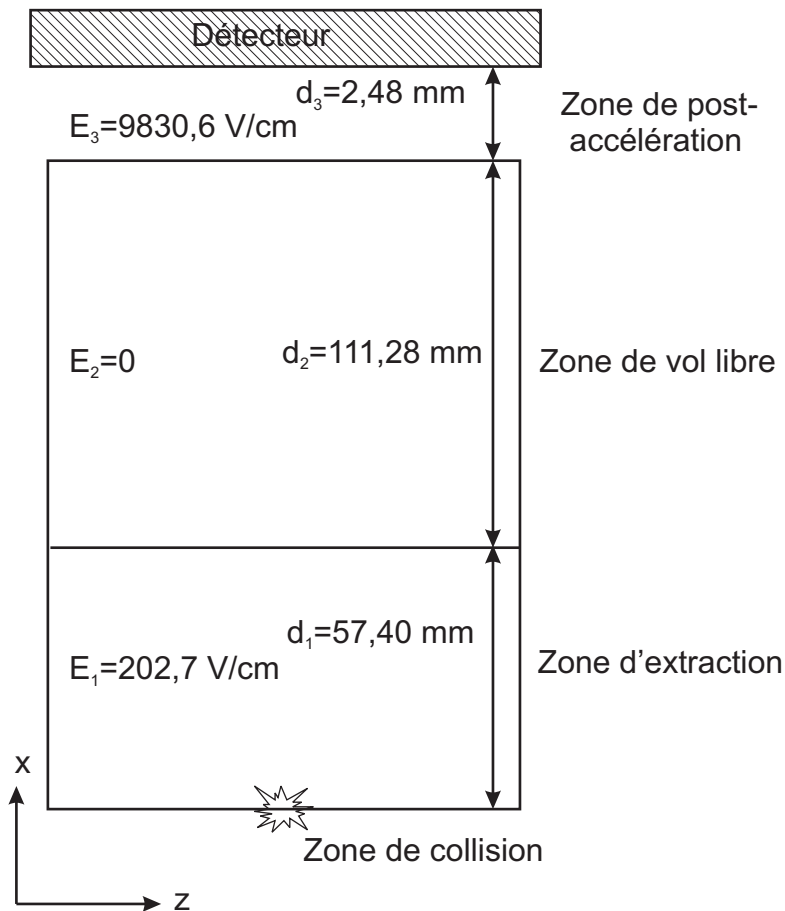


FIG. 2.16 – Schéma du spectromètre de temps de vol

On peut alors déterminer le temps de vol de la particule dans les différentes zones.

D'abord dans la zone d'extraction. Soit T_1 le temps nécessaire à la particule i de masse m

et de charge q , pour traverser la zone d'extraction, c'est à dire pour parcourir la distance d_1 :

$$T_1 = \frac{m}{qE_1} \left(v_{0x} + \sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2qE_1}{m}d_1} \right) \quad (2.12)$$

Ensuite dans la zone de vol libre, où il n'y a pas de champ électrique, la vitesse reste constante. Le temps passé dans cette zone d'extraction est :

$$T_2 = \frac{d_2}{\sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2qE_1}{m}d_1}} \quad (2.13)$$

Enfin dans la zone de post-accélération, où il règne le champ électrique de post accélération E_3 , le temps passé T_3 vaut :

$$T_3 = \frac{m}{qE_3} \left(-\sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2qE_1}{m}d_1} + \sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2qE_1}{m}d_1 + \frac{2qE_3}{m}d_3} \right) \quad (2.14)$$

Ce qui donne un temps de vol T^i égale à la somme de T_1 , T_2 et T_3 , soit :

$$\begin{aligned} T^i &= \frac{m}{qE_1} \left(v_{0x} + \sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2qE_1}{m}d_1} \right) + \frac{d_2}{\sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2qE_1}{m}d_1}} \\ &+ \frac{m}{qE_3} \left(-\sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2qE_1}{m}d_1} + \sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2qE_1}{m}d_1 + \frac{2qE_3}{m}d_3} \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Dans le cas où $v_{0x}=0$, on a alors :

$$T_{v_{0x}=0}^i = \sqrt{\frac{m}{q}} \left(\sqrt{\frac{2d_1}{E_1}} + \frac{d_2}{\sqrt{2E_1d_1}} + \sqrt{\frac{2E_1d_1}{E_3^2}} + \sqrt{\frac{2E_1d_1}{E_3^2} + \frac{2d_3}{E_3}} \right) \quad (2.16)$$

ou plus simplement :

$$T_{v_{0x}=0}^i = \sqrt{\frac{m}{q}} g(d_1, d_2, d_3, E_1, E_3) \quad (2.17)$$

Le détecteur que nous utilisons, est quant à lui très largement utilisé en physique nucléaire et son apparition remonte à quelques années [103]. Il se compose de deux parties :

- un empilement de trois galettes à micro-canaux nous permettant de connaître avec une bonne résolution temporelle l'instant d'arrivée ;
- une anode à ligne à retard qui nous donne la position du point d'impact de la particule détectée sur les galettes à micro-canaux.

Le détecteur est représenté sur la figure 2.17

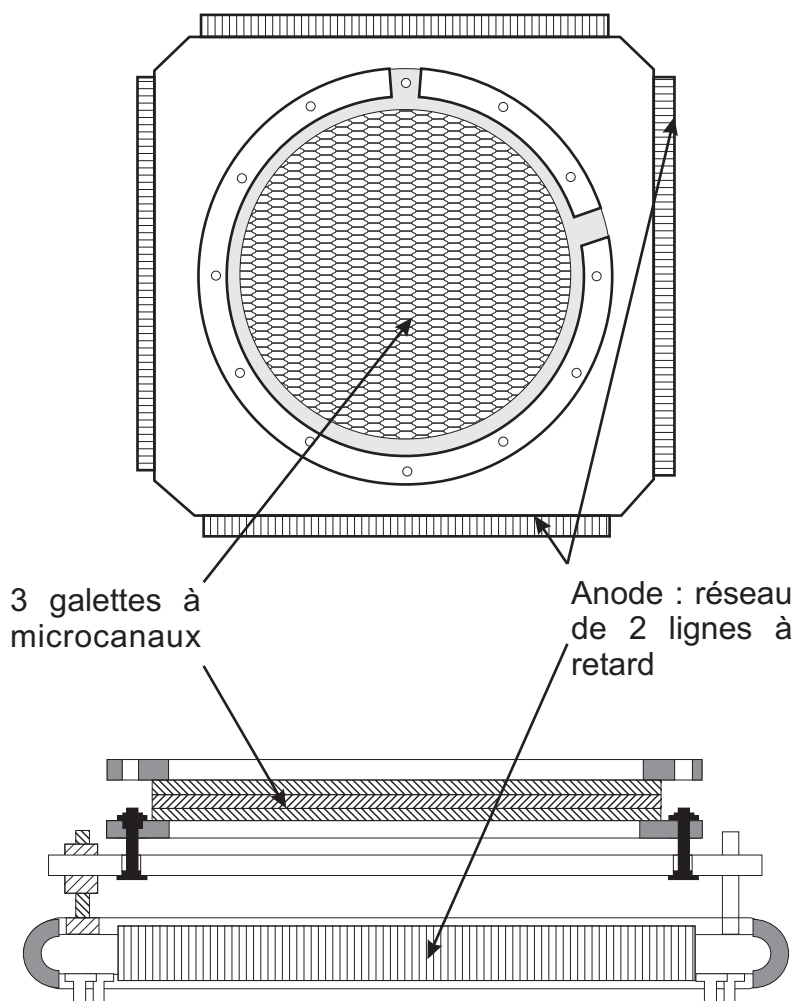


FIG. 2.17 – Structure du détecteur à localisation utilisé.

2.3.2 La mesure du temps de vol

2.3.2.1 Principe de la mesure

Pour mesurer la position d'un fragment sur le détecteur, on utilise 3 galettes à micro-canaux⁴ de 80 mm de diamètre empilées en chevron (Z-stack). La différence de potentiel appliquée entre les deux extrémités de l'empilement s'élève à environ 2300 V. Lorsqu'un ion ou un atome ayant une énergie de l'ordre du keV entre dans un des canaux d'une galette micro-canaux, il se produit au sein de ce dernier une avalanche d'électrons secondaires. La gerbe d'électrons émise a pour effet de provoquer une brève chute de la tension appliquée aux extrémités de l'empilement des galettes. La composante impulsionnelle ainsi créée, est récupérée sur la face de la troisième galette à l'aide d'un condensateur de 1 nF de capacité. Le montage utilisé est celui de la figure 2.18.

⁴Nous avons utilisé des galettes à micro-canaux de type GALILEO

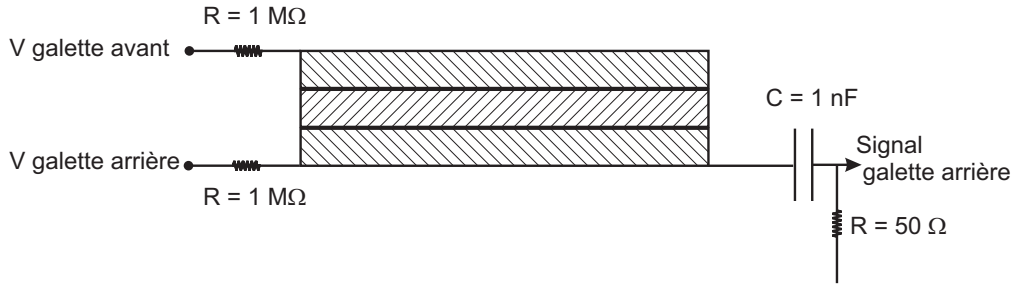


FIG. 2.18 – Polarisation des galettes à micro-canaux

2.3.2.2 Efficacité de détection

L'autre donnée importante concerne l'efficacité de détection des galettes micro-canaux qui dépend de trois grands facteurs :

- tout d'abord leur structure, puisque la gerbe d'électron ne sera créée que si la particule incidente pénètre dans un canal ;
- d'autre part la tension appliquée pour polariser les galettes qui va avoir une influence sur l'amplitude du signal émis ;
- enfin, la nature et l'énergie des particules. Il faut savoir que les galettes n'auront pas le même rendement pour des protons ayant une énergie de 100 eV et pour des agrégats de 20 molécules ayant une énergie inférieure à l'eV.

D'après le constructeur le rendement optimal des galettes η vaut 57%⁵ pour des ions ayant une énergie de 3 keV. Nous discuterons chapitre 3 de l'efficacité de détection mesurée au cours de cette expérience.

2.3.3 Localisation de l'arrivée des ions sur le détecteur

2.3.3.1 Principe de la mesure

Nous avons vu précédemment, qu'une gerbe d'électrons était émise à la sortie des galettes microcanaux. C'est ce nuage qui va être collecté par une anode pour nous donner l'information sur la position du point d'impact des fragments sur le DSP. Cette anode, est un enroulement de deux lignes à retard croisées perpendiculairement de façon à former un réseau bidimensionnel. Pour mesurer la position d'un ion i , on va en réalité mesurer les temps de propagation du signal créé par la gerbe d'électrons vers les extrémités de l'anode. De la mesure de ces temps (t_{1y}^i , t_{2y}^i , t_{1z}^i et t_{2z}^i), on déduit la position initiale du signal sur l'anode, c'est à dire les coordonnées du point d'impact de l'ion sur l'assemblage de galettes microcanaux (cf.figure 2.19).

⁵Ce rendement correspond en réalité à la surface apparente des canaux sur la galette

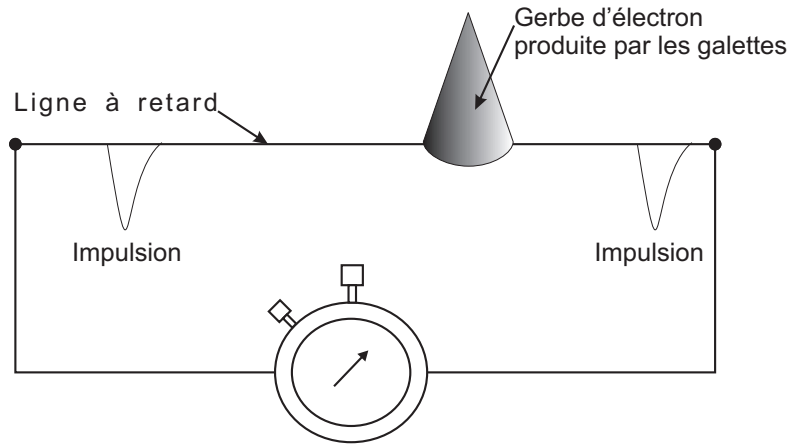


FIG. 2.19 – Principe de mesure d'une ligne à retard

La coordonnée y où a été détecté l'ion est alors donnée par : $y^i = 2V_{axial}(t_{1y}^i - t_{2y}^i)$ où V_{axial} est la vitesse de propagation du signal suivant l'axe considéré. La longueur de l'anode selon l'axe Oy , que nous noterons L_y , étant constante, la somme des temps de propagation dans l'anode l'est aussi : $L_y = V_{axial}(t_{1y}^i + t_{2y}^i) = Cste$. Cette somme des temps de propagation va être très importante pour détecter des anomalies dans le fonctionnement du détecteur, car si tout fonctionne correctement, $t_{1y}^i + t_{2y}^i$ est une constante. En pratique, la gerbe d'électrons à la sortie des canaux présente une certaine divergence. Ce qui a pour conséquence d'avoir une gerbe d'électrons qui arrose non pas un mais plusieurs fils (cf. figure 2.20). Ceci entraîne alors une modulation du profil temporel de l'impulsion, ayant pour effet de donner la position du point d'impact avec une résolution spatiale inférieure au pas du bobinage de la ligne (1 mm). La résolution spatiale obtenue découle alors du pas de codage de la mesure des temps (t_{1y}^i, t_{2y}^i). Pour un pas de codage des temps égal à 0,5 ns, elle s'élève à 300 μm .

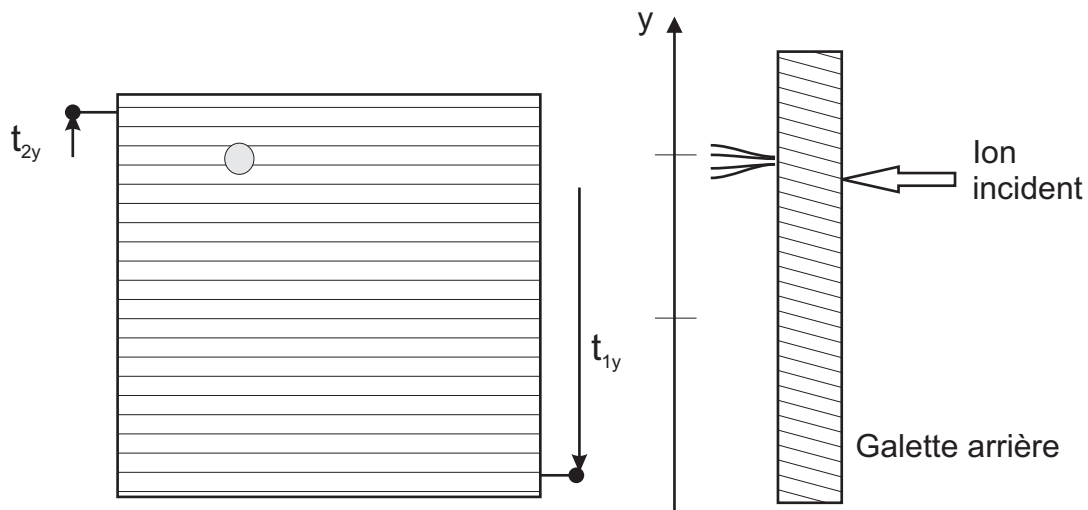


FIG. 2.20 – Principe de détermination des coordonnées du point d'impact à partir des temps mesurés

La coordonnée z sera déterminée de la même façon. La position du point d'impact de l'ion incident sur le détecteur revient donc à effectuer quatre prises de temps.

2.3.3.2 Elimination du bruit

Chaque enroulement n'est pas composé que d'un fil conducteur, mais de deux en parallèle. Ce système permet par différenciation de s'affranchir des bruits captés par l'antenne que forme l'enroulement du fil conducteur. Entre les deux fils parallèles existe une différence de potentiel de 50 V. Lorsque la gerbe d'électrons arrive à proximité de l'anode, elle sera préférentiellement captée par le fil ayant le plus fort potentiel. Le signal électrons est alors situé sur un seul des deux fils. Ce fil, le plus polarisé, est appelé '*signal*', l'autre fil est appelé '*référence*' (cf. figure 2.21). Le bruit électromagnétique va induire indifféremment les mêmes signaux bruit sur les deux fils à la fois. Il suffit alors de soustraire '*référence*' à '*signal*' pour n'obtenir au final que le signal issu de la gerbe d'électrons. Pour cela, on utilise un transformateur différentiel analogique rapide⁶ (TD) adapté en impédance. Ce transformateur possède une petite taille (10 mm×10 mm) qui nous permet de faire la connexion directement dans la chambre de collision.

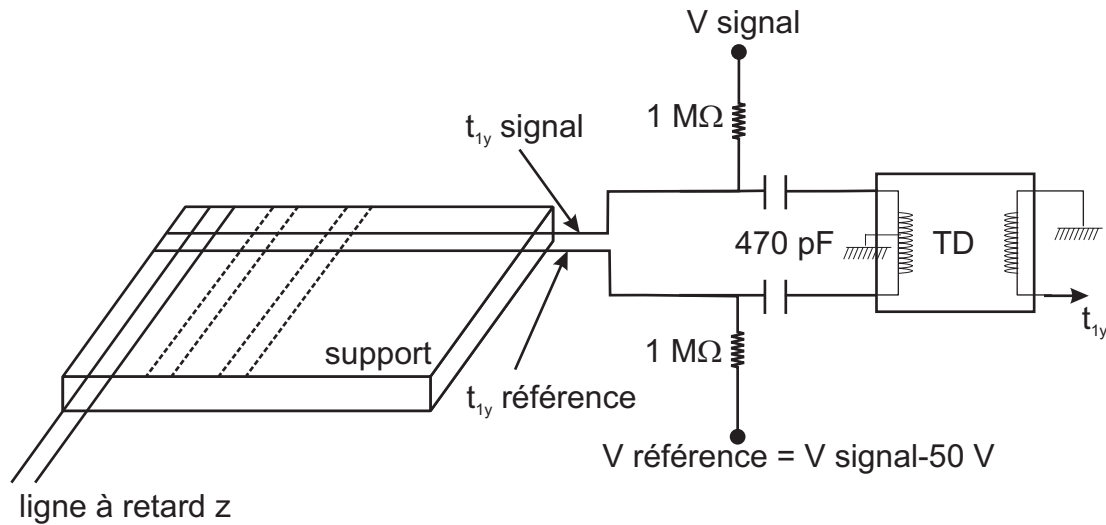


FIG. 2.21 – Polarisation de l'anode

De plus, la gamme de fréquences des signaux que nous avons à traiter est comprise entre 100 et 700 MHz (des temps de montée jusqu'à 360 ps ont été mesurés [104]). Pour prélever ces pulses, il va falloir utiliser des condensateurs de découplage. En effet l'impédance d'une capacité dépend de la fréquence f du signal qu'on lui applique :

$$Z_{capa} = \frac{1}{2\pi C f} \quad (2.18)$$

Ainsi pour une capacité de 1nF et pour un signal de 200MHz, $Z_{capa} = 0,8 \Omega$.

⁶Transformateur utilisé : modèle TP-104 de AMP Company

On va donc disposer ces condensateurs de découplage pour prélever les signaux '*galettes*' et '*anode*'. Les condensateurs de 1 nF seuls ne suffisent pas, car la majeure partie du signal se perd par les très faibles résistances internes des générateurs de tensions. Il faut donc limiter ces 'fuites' en interposant les barrières que sont les résistances de 1 M Ω .

2.3.4 Synchronisation des signaux

Avant d'envoyer les signaux dans la chaîne d'acquisition, il reste une double étape qui consiste à discriminer les 'bons signaux' du bruit et à donner une référence temporelle commune aux signaux provenant du détecteur. Un moyen simple pour discriminer le signal du bruit aurait été d'utiliser un discriminateur à seuil. Ce dernier émet un signal logique lorsqu'une impulsion entrante dépasse un seuil déterminé. Comme le montre la figure 2.22a cette méthode entraîne une prise de temps qui dépend de l'amplitude de l'impulsion. De façon à surmonter ce problème, nous avons choisi d'utiliser un discriminateur à fraction constante. Son fonctionnement diffère d'un discriminateur classique dans le sens où l'impulsion logique est créée dès qu'elle atteint un pourcentage de son amplitude. On voit clairement sur la figure 2.22b que la prise de temps devient indépendante de l'impulsion pour une fraction égale à 50 %.

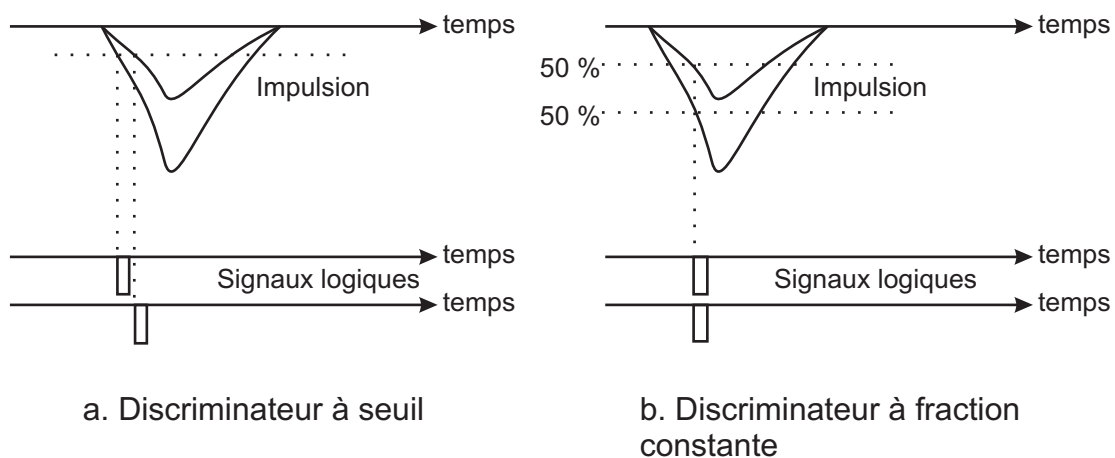


FIG. 2.22 – Principe de fonctionnement d'un discriminateur à seuil et d'un discriminateur à fraction constante

2.4 Chaîne d'acquisition

L'électronique d'acquisition utilisée, est composée de modules aux formats NIM (Nuclear Instrument Module), CAMAC (Computer Automated Measurement And Control) et VME (Versa Module Europa). On peut regrouper l'électronique que nous avons employée en 2 groupes selon leur(s) fonctionnalité(s) :

- les modules de codage de l'information : le TDC pour le codage du temps et le QDC pour le codage de la charge des galettes microcanaux ;

- les modules de prise de décision (que nous appellerons fonction Trigger) ;
- les modules de mise en forme des signaux (préamplis, DFC).

2.4.1 Les codeurs

2.4.1.1 Le TDC

Le convertisseur temps-numérique (CTN) ou en anglais Time-to-Digital Converter (TDC) permet de mesurer les intervalles de temps séparant les impulsions '*start*' des impulsions '*stop*'. Ces mesures sont alors disponibles sous un format binaire accessible via le bus CAMAC. Puisqu'au cours de nos expériences, des temps de vols sont mesurés et que les localisations sont déduites de mesures de temps de propagation, le TDC est la pièce maîtresse du dispositif expérimental.

Nous avons utilisé au cours de nos expériences le TDC3377 de la société LECROY. Ce TDC possède un pas de codage de 0,5 ns et un compteur 16 bits. Le codage des informations étant réalisé sur 16 bits, le temps maximal mesurable est de $2^{16} - 1$ pas = 65535 pas, soit environ 32,7 μs . Par ailleurs les 32 voies du TDC disposent chacune d'une mémoire de 16 mots. Grâce aux 16 mots mémoire, on peut enregistrer jusqu'à 16 instants du compteur, soit 16 impacts d'ions au cours d'un même événement appelés '*hits*'. Le TDC3377 peut être utilisé de deux façons différentes : soit en '*common start*', soit en '*common stop*'. En mode '*common start*', l'arrivée d'un signal '*start*' sur la voie '*common hit*' du TDC est prise comme référence temporelle ($t=0$) et déclenche l'enregistrement des signaux (postérieurs) sur les 32 voies '*stop*'. En mode '*common stop*', l'arrivée d'un '*stop*' sur la voie '*common hit*' du TDC est prise comme référence temporelle et arrête la mesure des signaux (antérieurs) sur les 32 voies '*start*'. Ce mode présente l'avantage que tous les événements sont enregistrés en continu dans la mémoire de chaque voie. Lorsque ces mémoires sont pleines (16 hits enregistrés) les hits les plus anciens sont éliminés. Il y a ainsi un flux continu de données qui transite *via* les mémoires de chacune des voies.

2.4.1.2 Le QDC

Le QDC permet d'intégrer et de coder la charge d'un signal pendant un temps donné. Il a pour rôle de vérifier la charge libérée par les galettes (contenue dans le signal galette). Cette information nous sera utile pour régler les discriminateurs et s'assurer que les détecteurs fonctionnent bien. Nous avons utilisé le QDC1612F CAMAC de la société GAN ELEC. Pour mesurer la charge accumulée, un condensateur est chargé durant la fenêtre d'admission puis la tension aux bornes de ce condensateur est mesurée. Cette tension est convertie en un nombre binaire par un codeur analogique-digital et est proportionnelle à la charge accumulée. Lorsqu'une charge est enregistrée, le codeur doit être lu ou réinitialisé. Si le trigger révèle que l'événement n'est pas valide, une réinitialisation rapide est possible par l'application d'un signal logique en façade.

2.4.2 Le trigger

2.4.2.1 Rôle du trigger

Le trigger est l'ensemble de l'électronique dédié à la prise de décision. Ainsi, lors d'expériences de coïncidences, c'est la présence simultanée de certains signaux qui pourra certifier que l'événement en cours est intéressant et exploitable.

Nous avons à traiter plusieurs signaux en coïncidence (les quatre signaux anodes et les signaux galettes). Chaque détecteur a son bruit propre, ainsi tous les signaux reçus ne sont pas créés par le passage d'un ion projectile. Les triggers ont tous plus ou moins le même schéma de principe. Des signaux rapides indiquent quels détecteurs sont touchés au cours d'un événement. Chaque configuration d'arrivée des signaux rapides préalablement répertoriée, débouchera sur une prise de décision. Si l'événement est intéressant, toute l'acquisition est bloquée, et l'événement est lu et enregistré. Sinon, on passe à l'événement suivant sans sauvegarder ces données. Les modules standards utilisés dans le trigger sont des modules logique (ET, OU), des générateurs de portes logiques ainsi que des retards à durée variable. Cela permet de ne pas 'bloquer' inutilement l'acquisition de données pendant les 400 μs que dure la procédure d'acquisition des données.

2.4.2.2 Schéma du trigger

Pour notre expérience, nous avons opté pour le trigger le plus simple possible. En effet, nous avons choisi comme signature pour prendre la décision d'enregistrer ou non un événement la coïncidence électron-signal projectile comme le montre la figure 2.23. Un channeltron, destiné à détecter les électrons émis consécutivement au processus d'ionisation, est placé 'à l'opposé' du détecteur de fragments par rapport au point de collision. La détection de cet électron permet d'ouvrir une fenêtre de coïncidence. Si le signal HF du cyclotron qui a été retardé arrive durant cette fenêtre (cf. figure 2.24), le signal créé est alors lui même retardé de 16 μs pour servir de 'common stop'.

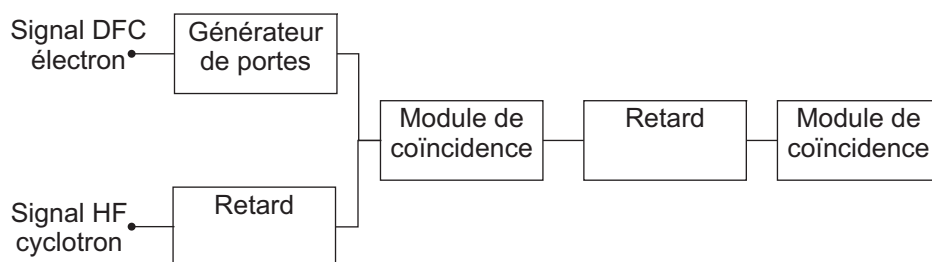


FIG. 2.23 – Principe du trigger

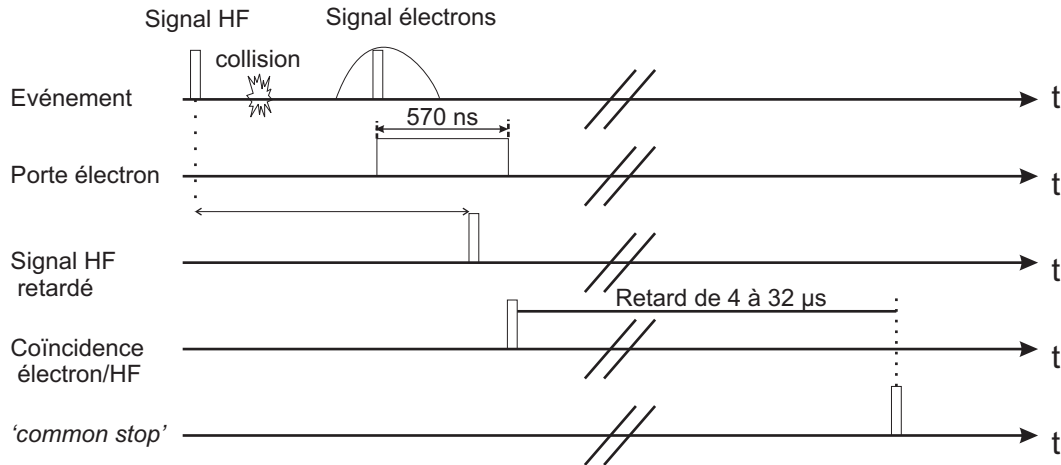


FIG. 2.24 – Chronologie du common stop

Une fois que le signal 'common stop' est envoyé vers le TDC, les tâches suivantes sont exécutées séquentiellement :

- inhibition des discriminateurs à fraction constante pour éviter toute acquisition d'événements venant d'autres collisions ;
- lecture du module QDC ;
- lecture du module TDC ;
- réinitialisation du module QDC ;
- réinitialisation du module TDC ;
- suppression du signal inhibiteur des DFC.

L'ensemble de ces opérations dure $400 \mu s$, et est essentiellement dû à la lecture du TDC. Si en revanche aucun signal n'est détecté durant cette fenêtre de coïncidence, les voies du QDC sont réinitialisées. Cela permet de ne pas mobiliser le système d'acquisition inutilement durant $400 \mu s$.

Les données lues *via* le bus CAMAC sont transférées au châssis VME où un processeur les regroupe en buffers. Ces buffers sont alors envoyés *via* le réseau Ethernet à la station de travail. La station les réceptionne et sauve en priorité ces buffers de données sur bande magnétique (DLT). Ces bandes seront relues ultérieurement pour analyse.

2.5 Conclusion

En résumé, nous avons utilisé un dispositif capable de mesurer les vecteurs vitesses des particules chargées issues d'une collision entre une molécule (ou un agrégat) avec un ion multichargé. Ce dispositif se présente sous la forme suivante :

- un jet supersonique : il permet de produire soit des molécules isolées soit des agrégats. Pour la molécule d'eau isolée, il est caractérisé par une vitesse de $1155 m.s^{-1}$ et une largeur au point de collision de l'ordre de $1,3 mm$;

- un spectromètre de vitesse : le spectromètre de vitesse utilisé permet une mesure du temps de vol et de la position sur un détecteur à localisation des particules issues de la fragmentation. Grâce à ces deux informations, nous pouvons alors déterminer pour chaque particule les composantes de son vecteur vitesse ;
- des modules électroniques : 5 discriminateurs à fraction constante ont été utilisés pour la prise de temps des signaux issus des galettes à microcanaux et des deux lignes à retard. Un TDC multi-voies ayant une résolution temporelle de 0,5 ns, permettant de mesurer en coïncidence des durées allant jusqu'à $32 \mu s$;
- une acquisition : l'acquisition a pour but d'enregistrer l'ensemble des données provenant du codeur dans un format exploitable événement par événement.

Dans le chapitre suivant, nous allons voir comment vont être traitées les données obtenues lors de l'acquisition pour obtenir les observables qui nous intéressent.

Chapitre 3

Analyse des données

Sommaire

3.1	Traitement des données et obtention des observables	74
3.1.1	Traitement des données obtenues durant l'acquisition	74
3.1.2	Obtention des paramètres physiques de l'expérience	75
3.1.3	Obtention des observables physiques	77
3.2	Etalonnage de l'expérience	80
3.2.1	Détermination de l'origine temporelle	80
3.2.2	Détermination du facteur de conversion <i>temps-position</i>	82
3.2.3	Détermination du champ électrique	82
3.2.4	Détermination du point de collision	83
3.2.5	Détermination de la vitesse du jet	86
3.3	Evaluation de l'efficacité réelle du détecteur	87
3.3.1	Efficacité de collection du détecteur	87
3.3.2	Efficacité intrinsèque des galettes	88
3.3.3	Efficacité temporelle	90
3.4	Incertitude sur la mesure des énergies	92
3.4.1	Influence de la résolution du temps de vol	92
3.4.2	Influence de l'incertitude du point de collision	93

Le but de ce chapitre est de donner au lecteur suffisamment d'informations concernant la procédure d'analyse des données afin d'être critique quant aux résultats énoncés ultérieurement. Nous présenterons d'abord les grandes étapes de l'analyse de données qui, à partir de mesures de temps et de position en coïncidence nous permettent d'étudier la dynamique de la fragmentation. Ce sera également l'occasion de présenter l'expression analytique des observables physiques déduites de ces mesures. Nous verrons ensuite comment nous avons étalonné les différents paramètres du spectromètre. Enfin nous étudierons quels sont les facteurs limitant la résolution associée à ces mesures.

3.1 Traitement des données et obtention des observables

Dans cette partie on décrira la méthode générale d'analyse des résultats

3.1.1 Traitement des données obtenues durant l'acquisition

3.1.1.1 Mise en forme des données

Au cours d'une expérience, nous enregistrons lors d'un événement au moins 6 paramètres en coïncidence. Pour pouvoir analyser ces expériences, nous avons employé un logiciel spécialement conçu par le CERN pour l'analyse multi-paramétriques : PAW (Physical Analysis on Workstation¹). L'analyse des expériences se déroule en quatre grandes étapes.

- transformer les données brutes enregistrées sur bande en un objet manipulable par PAW : le Ntuple que nous appellerons primaire. Un Ntuple est un objet de PAW. Il peut être vu comme une matrice dont les colonnes sont les paramètres et les lignes les événements. Ainsi un Ntuple garde la structure événement par événement (ligne par ligne), et permet donc de voir l'évolution d'un paramètre (colonne) en fonction de l'autre lorsque tous les événements sont lus ;
- étalonner le système étudié grâce au Ntuple primaire ;
- construire le Ntuple secondaire contenant les vecteurs vitesse initiaux, les énergies dans le repère du laboratoire ;
- calculer les observables dans le repère du centre de masse.

3.1.1.2 Etape d'analyse

Le premier travail d'analyse est de construire le Ntuple primaire à partir des données brutes. Pour cela un programme Fortran valide ou rejette chaque événement lu sur la bande selon que le détecteur a été bien *'touché'* ou non. Le détecteur est considéré comme bien touché si le nombre de signaux détectés (différent de zéro) est le même sur les 5 voies du détecteur (Galette et 4 anodes). S'il en manque un, l'événement est rejeté. Le principe de fonctionnement des codeurs fait qu'ils discrétisent artificiellement des variables continues. Or ces nombres entiers issus des codeurs vont être manipulés mathématiquement pour calculer d'autres observables qui sont attendus continues et non discrètes. Ce passage de l'espace des entiers à celui des réels fait apparaître des structures sur les observables calculées qui ne sont dues qu'à la discrétisation des grandeurs mesurées. La solution qui a été adoptée face à ce problème est de convertir en réels les nombres issus des codeurs.

¹Le lecteur pourra se référer au site Internet : <http://wwwinfo.cern.ch/asd/paw/>

Pour cela on ajoute à chaque nombre entier lu d'un codeur, un nombre aléatoire compris entre $[0;1[$. Pour chaque événement, une ligne du Ntuple primaire est constituée :

- des temps de vol du premier, deuxième et troisième fragments : $t^{frag1}, t^{frag2}, t^{frag3}$;
- des coordonnées selon l'axe y du premier, deuxième et troisième fragment détectés : $y^{frag1}, y^{frag2}, y^{frag3}$;
- des coordonnées selon l'axe z du premier, deuxième et troisième fragment détectés : $z^{frag1}, z^{frag2}, z^{frag3}$.

Le Ntuple primaire contient aussi la charge du signal galette enregistrée par le QDC au cours de l'événement ainsi que la somme des deux temps issus de l'anode à ligne à retard pour chaque dimension (y et z).

3.1.2 Obtention des paramètres physiques de l'expérience

Nous avons vu dans le chapitre précédent que deux codeurs sont utilisés : le TDC et le QDC. Des temps et des charges sont enregistrés événement par événement sur bande magnétique (DLT). La coïncidence des mesures de l'événement étant respectée sur les enregistrements, on peut alors rejouer l'expérience à souhait sur ordinateur pour l'analyser. Les temps d'arrivée des signaux sont les facteurs cruciaux de la mesure. Deux types de temps sont mesurés par un même TDC :

- le temps de vol des ions ;
- les temps de propagation de signaux dans l'anode à ligne à retard.

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. chapitre 2), mesurer les temps de vol va nous permettre de :

- mesurer le rapport masse sur charge des fragments détectés et ainsi les identifier ;
- mesurer leur composante du vecteur vitesse suivant l'axe d'extraction.

3.1.2.1 Détermination de la position

Les temps de propagation de signaux dans l'anode à ligne à retard permettent de remonter au point d'impact du fragment sur le détecteur. Ainsi chaque coordonnée y^i et z^i du fragment i est calculée à partir de quatre temps (voir figure 3.1).

On peut alors calculer y^i et z^i de la façon suivante :

$$y^i = c_{tp} (t_{1y}^i - t_{2y}^i) \quad (3.1)$$

$$z^i = c_{tp} (t_{1z}^i - t_{2z}^i) \quad (3.2)$$

où t_{1y}^i et t_{2y}^i sont les temps de propagation mesurés aux deux extrémités de l'anode à ligne à retard selon l'axe y. t_{1z}^i et t_{2z}^i sont les temps de propagation de l'anode selon l'axe z, c_{tp} est le facteur de conversion '*temps-position*'. Ce facteur c_{tp} correspond à la vitesse de propagation du signal sur la ligne.

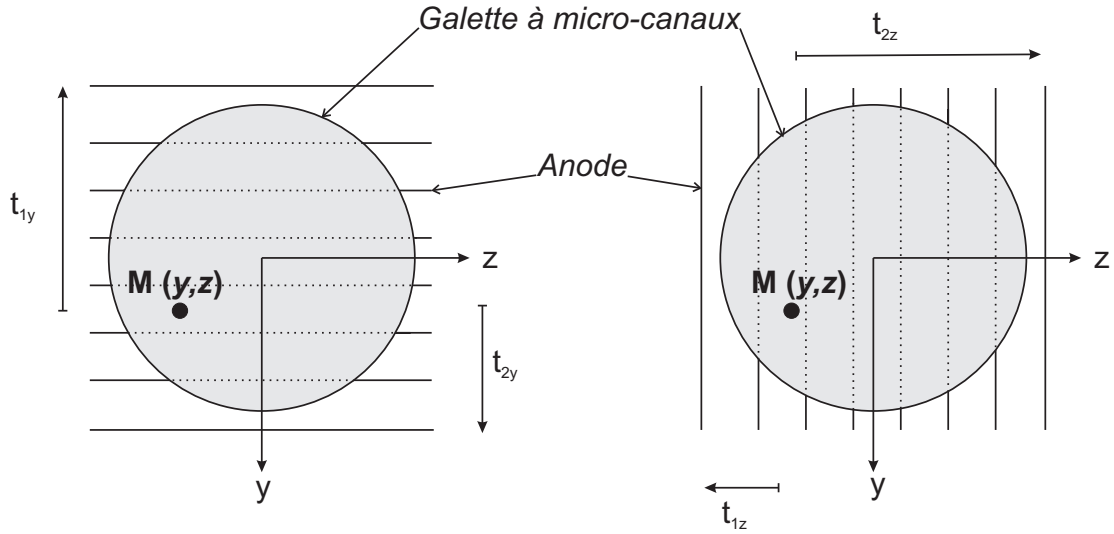


FIG. 3.1 – Les coordonnées (y, z) du point d'impact de la particule sur le détecteur à localisation sont déterminées à partir de la différence des temps de vol $t_{1y} - t_{2y}$ et $t_{1z} - t_{2z}$ des impulsions voyageant vers les extrémités de la ligne à retard

3.1.2.2 Détermination du temps de vol

Au cours de l'expérience, la référence en temps est donnée par le trigger qui est un signal présent uniquement si l'événement est considéré comme valide par une configuration choisie de coïncidences. Cette décision ne pouvant être prise qu'après l'obtention de tous les signaux provenant des différents détecteurs, le TDC fonctionne en Common Stop et mesure les temps qualifiés de '*bruts*'. Le temps de vol brut de l'ion i sera noté $t_{galette}^i$. Le temps séparant l'instant de la collision et l'émission du signal trigger n'est cependant pas constant d'un événement à l'autre (ceci est dû à un jitter temporel des retards utilisés), il ne peut donc pas être pris comme référence temporelle. Pour cela nous enregistrons l'instant d'émission d'un signal que l'on sait synchronisé avec l'instant de production des ions. Il suffit alors de recalculer tous les temps par rapport à ce signal de référence pour éliminer tout élargissement dû au trigger. On appellera ces temps re-synchronisés avec la collision '*temps vrais*'.

La mesure absolue des temps (depuis l'origine de l'échelle des temps) est alors obtenue en retranchant le décalage systématique entre l'instant de la collision et le signal de référence que nous appellerons $t_{origine}$. Nous obtiendrons alors les temps vrais de l'événement. Le temps de vol vrai de l'ion i sera noté t_{vrai}^i . Un channeltron est employé pour détecter les électrons émis lors de l'ionisation de la cible. Cependant le temps de vol des électrons étant distribué sur une dizaine de nanosecondes, ce signal ne peut être employé directement comme référence temporelle. On peut en revanche associer ce signal à une caractéristique de fonctionnement d'un cyclotron. Dans un cyclotron les paquets d'ions sont accélérés par une tension Haute Fréquence (HF). La présence des paquets d'ions est donc synchrone avec cette HF. Nous utilisons donc la fréquence HF du cyclotron pour

être synchrone avec la présence du paquet d'ions. Si nous mettons en coïncidence la détection de l'ionisation (signal du channeltron) avec la HF (synchronisation avec la présence d'un paquet d'ions) nous obtenons un signal synchronisé avec l'instant de la collision. On soustrait alors à tous les temps de vol des fragments $t_{galette}^i$, l'instant de la coïncidence HF et électrons t_{coinci} qui a été enregistré éliminant ainsi tout décalage en temps dû à l'électronique d'acquisition :

$$t_{vrai}^i = t_{coinci} - t_{galette}^i - t_{origine}. \quad (3.3)$$

3.1.3 Obtention des observables physiques

3.1.3.1 Identification des voies de dissociation

L'identification va se faire de deux manières, selon que l'on ait parmi les fragments un fragment neutre ou non. A ce stade, nous avons converti les données brutes en Ntuple de grandeurs mesurées. Pour déterminer les voies de fragmentation, c'est à dire quels ions ont été créés au cours d'un même événement, nous utilisons une spectrométrie de masse en coïncidence. La représentation bidimensionnelle du temps de vol du deuxième fragment en fonction du temps de vol du premier fragment permet de séparer et d'identifier les différentes voies de fragmentation (cf. figure 3.2). Ce spectre que nous appellerons carte de coïncidences est largement utilisé dans l'analyse d'expériences utilisant cette technique. Dans le cas d'une fragmentation à deux corps ($H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$ ou $N_2^{2+} \rightarrow N^+ + N^+$ par exemple si l'on considère une molécule du gaz résiduel), différents segments apparaissent sur la figure 3.2. Ces formes particulières sont dues au fait que la composante de vitesse selon l'axe x est contenue dans la largeur du pic de temps de vol. Ainsi lorsqu'une fragmentation à deux corps se produit, la conservation de la quantité de mouvement impose une corrélation entre les composantes de la vitesse selon x du premier et second fragment. La longueur du segment reflète la distribution du KER de la fragmentation, alors que la pente du segment est directement reliée au rapport des charges des fragments détectés [12]. Évidemment, de semblables représentations peuvent être utilisées pour le temps de vol du troisième fragment en fonction de l'un des deux autres lorsque la fragmentation donne lieu à l'émission de 3 fragments chargés. Ces coïncidences ne sont alors plus localisées sur des segments de droite, un des trois fragments participant à la conservation de la quantité de mouvement étant systématiquement absent de ces représentations. Ces événements apparaissent alors sous forme d'ellipses [12].

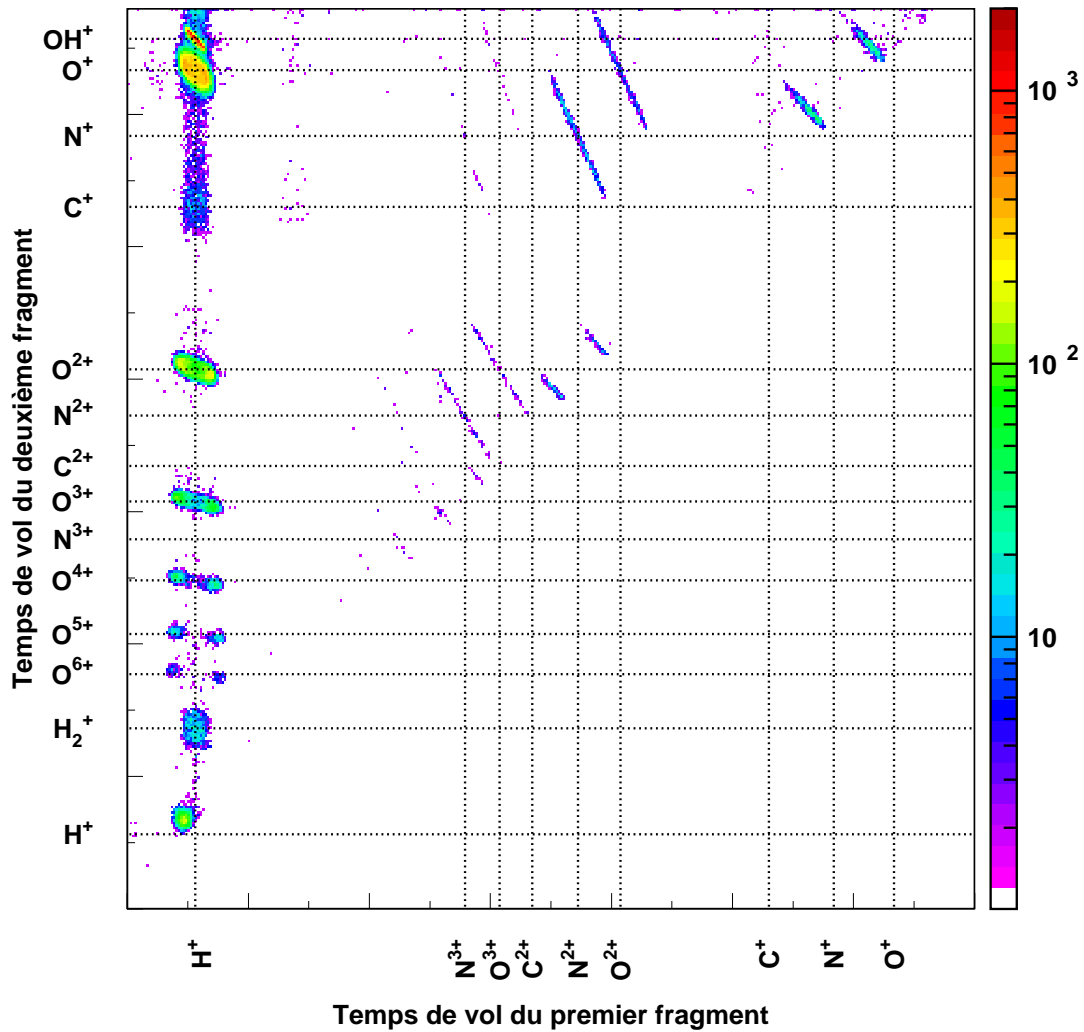


FIG. 3.2 – Carte de coïncidence permettant d'isoler les différentes voies de dissociation d'un ion H_2O^{q+}

Si l'identification des voies se fait de façon très simple pour les voies où tous les fragments sont chargés, il n'en est pas de même pour les voies présentant un fragment neutre. Or nous avons vu au chapitre 1 que (par exemple) la voie $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + H^+ + O$ représentait une source d'information très importante pour le processus de la radiolyse. La solution adoptée pour traiter ce type de voie a consisté à travailler en 'anti-coïncidence'. Il s'agit en fait de choisir les événements où deux protons ont été mesurés en coïncidence et où le troisième fragment (forcément un oxygène) n'a pas été mesuré.

Deux situations peuvent justifier que le fragment oxygène n'ait pas été détecté :

- soit ce fragment est chargé mais n'a pas été détecté car l'efficacité de détection n'est pas de 100% ;
- soit ce fragment est neutre !

Le vecteur vitesse du fragment non mesuré est alors reconstruit en utilisant le principe de conservation de la quantité de mouvement. On a donc un supplément d'information fourni par le détecteur à localisation. En effet, en considérant le fait qu'il doit y avoir conservation de la quantité de mouvement et que la masse du troisième fragment est connue, il est facile de déduire les observables de la fragmentation (vitesse, énergie, angles). Un exemple de ce type de reconstruction est présenté sur la figure 3.3.

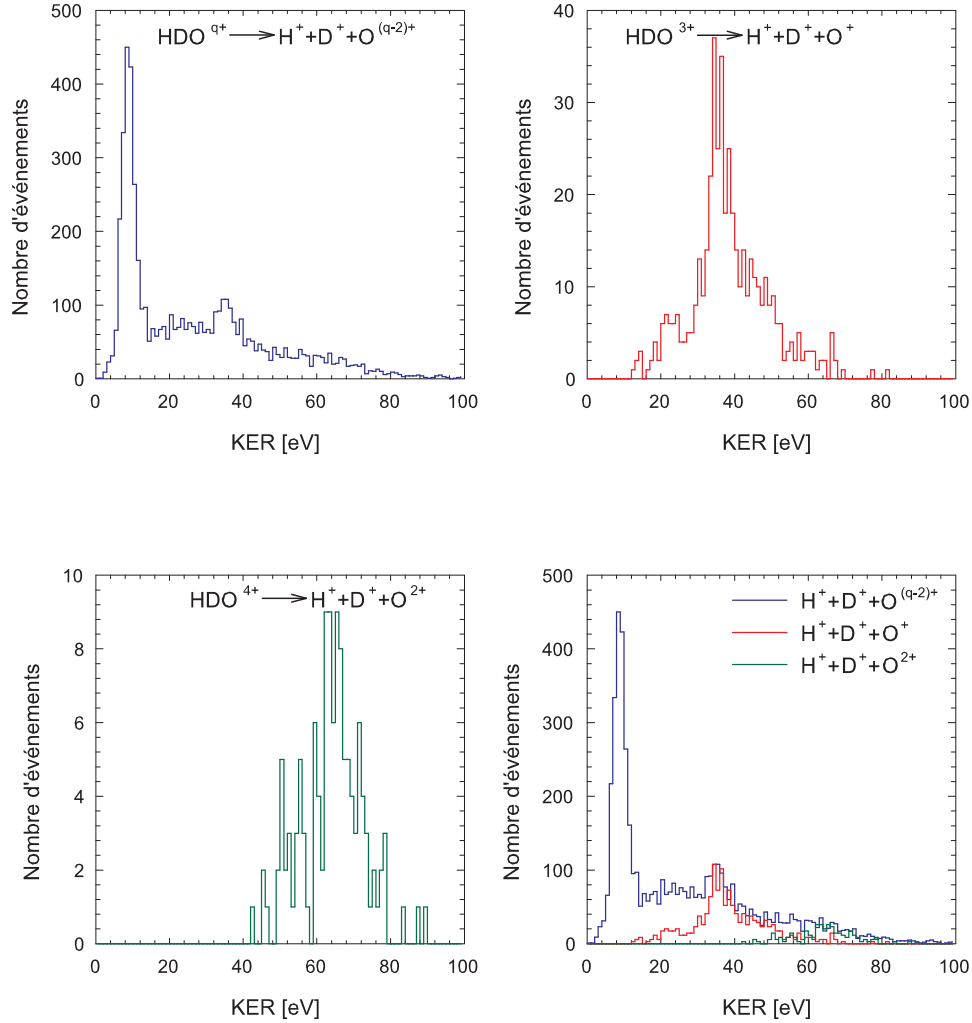


FIG. 3.3 – *Reconstruction du KER des événements où un fragment H^+ et un fragment D^+ ont été mesurés en coïncidence.*

Dès lors que les voies de $HOD^{3+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^+$ et $HOD^{4+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^{2+}$ sont mesurées avec une certaine efficacité, il est possible de soustraire leur contribution au spectre d'anticoïncidence pour obtenir l'intensité de la voie $HOD^{2+} \rightarrow H^+ + D^+ + O$.

L'obtention des rapports de branchement se fait en deux temps. On commence par corriger de l'efficacité totale ϵ_t le nombre d'événements mesuré pour chaque voie de dissociation. Une fois que cela est fait pour toutes les voies de dissociation d'un état de charge de l'ion H_2O^{q+} , il suffit de déterminer le pourcentage que représente chaque voie.

L'obtention des sections efficaces relatives d'ionisation se fait en sommant les contributions provenant d'un même ion moléculaire parent et en calculant la proportion de l'ion H_2O^{q+} ($q \geq 2$) par rapport à la quantité de simple ionisation non dissociative.

3.1.3.2 Obtention des vecteurs vitesses des fragments

Les composantes du vecteur vitesse de chacun des fragments sont déterminées à partir de l'association des temps de vol et de localisation des fragments sur le détecteur sensible en position.

La composante du vecteur suivant l'axe d'extraction est en effet reliée au temps de vol de la particule, les deux composantes dans le plan du détecteur sont déterminés à partir de la localisation du fragment. Les équations de cinématique classique du mouvement pourront être trouvées dans [7]. Les composantes de vitesse de chaque ion sont injectées dans le Ntuple secondaire :

- la composante selon l'axe x de la vitesse du premier fragment : v_x^1 ;
- la composante selon l'axe y de la vitesse du premier fragment : v_y^1 ;
- la composante selon l'axe z de la vitesse du premier fragment : v_z^1 .

Les composantes v_x^2 , v_y^2 et v_z^2 du vecteur vitesse du deuxième fragment et v_x^3 , v_y^3 et v_z^3 celles du vecteur vitesse du troisième fragment sont elles aussi incluses dans ce Ntuple. Ce Ntuple secondaire contient toute l'information sur la fragmentation. C'est à partir de celui-ci que l'on pourra calculer et représenter les grandeurs caractéristiques de la fragmentation : les énergies cinétiques des fragments, les KER, les angles... On pourra même représenter les vecteurs vitesse de chaque fragment dans un autre repère que celui du laboratoire, et construire pour cela un Ntuple tertiaire. Ce dernier sera fort utile dans l'étude d'une fragmentation à trois corps puisqu'il contiendra les vecteurs vitesses dans le repère de la molécule triatomique.

3.2 Etalonnage de l'expérience

Nous allons maintenant évaluer quelques grandeurs caractéristiques propres à chaque expérience qui a été effectuée. Dans un premier temps, nous présenterons comment à partir d'observables directes nous estimons les variables à étalonner.

3.2.1 Détermination de l'origine temporelle

Nous avons vu au chapitre 2 que le temps de vol d'un fragment de vitesse initiale nulle dans le spectromètre évolue linéairement en fonction de la racine carrée du rapport de sa masse sur sa charge $\sqrt{m/q}$. Or, le temps de vol mesuré par rapport au signal de référence

présente un décalage temporel systématique que nous avons appelé $t_{origine}$:

$$t_{brut}^i = \sqrt{\frac{m}{q}} g(d_1, d_2, d_3, E_1, E_3) + t_{origine} \quad (3.4)$$

Nous allons mesurer différents t_{brut}^i et les utiliser pour l'étalonnage. La régression linéaire de ces points, extrapolée à masse nulle, nous donnera le temps $t_{origine}$. Pour cela, nous avons choisi deux types d'ions sur les spectres de temps de vol : d'une part, des ions qui ne sont pas issus d'une fragmentation, dont le temps de vol n'est affecté par aucune vitesse d'émission et correspond directement au $t_{signal\ réf}^i$ de l'ion ; d'autre part des fragments provenant de la dissociation de molécules. Les ions choisis pour cet étalonnage de $t_{origine}$ sont : H^+ , H_2^+ , OH^+ , H_2O^+ , CO^+ , O_2^+ . La régression linéaire de la figure 3.4 permet alors de déterminer $t_{origine}$ ainsi que le facteur de proportionnalité $g(d_1, d_2, d_3, E_1, E_3)$.

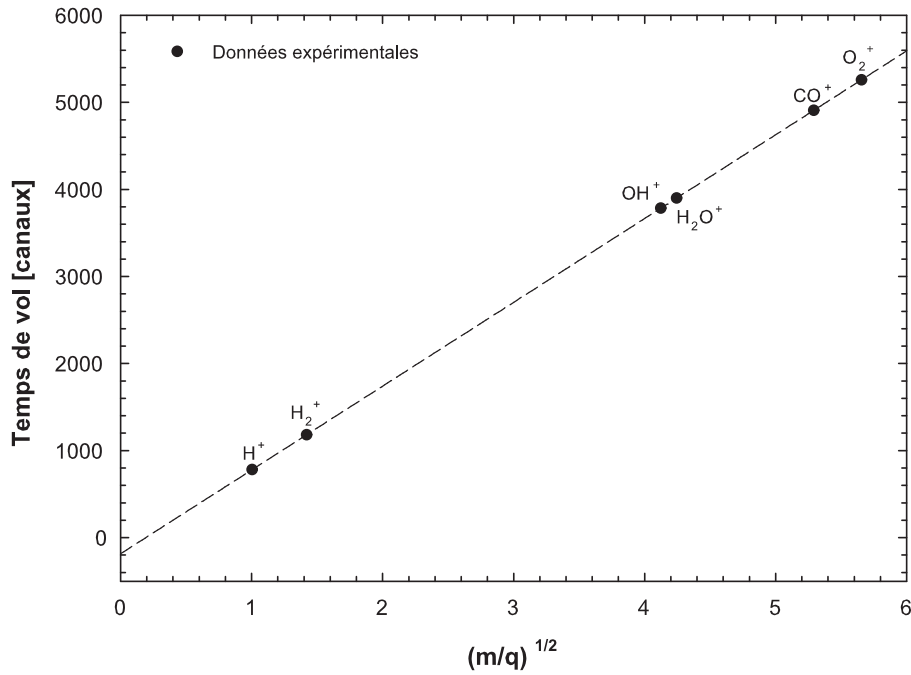


FIG. 3.4 – Détermination de l'origine temporelle des ions.

Notons que pour effectuer cette régression linéaire, il ne faut pas prendre les masses arrondies à l'entier le plus proche, car la précision de notre mesure de temps est de l'ordre de 0,15%. En effet le temps de vol d'un ion H_2O^+ provenant du jet, correspond à 1950 ns. La largeur du pic est de 3 ns, ce qui donne un pouvoir résolvant de $3/1950 \approx 0,15\%$. L'expression (3.4) nous permet d'écrire

$$\frac{dt}{t} = \frac{dm}{2m} \quad (3.5)$$

Il faudra donc considérer les masses avec le double de résolution qu'ont les temps de vol,

soit à 0,3% près. Ainsi par exemple la masse de l'oxygène ne sera pas prise égale à 16, mais égale à 15,995.

Le décalage temporel $t_{origine}$ de cette expérience a été estimé à -92,372 ns.

3.2.2 Détermination du facteur de conversion *temps-position*

Pour étalonner l'anode à ligne à retard deux moyens existent :

- soit on détermine directement la vitesse de propagation axiale de l'anode en mesurant le temps nécessaire à un pulse pour parcourir sa longueur ;
- soit on mesure sur le détecteur en canaux une distance dont on connaît la valeur en mm. L'image de l'anode ne présentant pas de déformation, la conversion canal-millimètre se fera directement.

Nous avons ici utilisé la seconde méthode. Si l'on regarde la projection sur l'axe z de l'image obtenue sur le détecteur (Fig. 3.5), le diamètre du détecteur représente 291 canaux. Or l'anneau entourant l'assemblage galette fait 81,25 mm. D'où le coefficient de conversion temps-position c_{tp} de :

$$c_{tp} = 0,279 \text{ mm.canal}^{-1} \pm 0,003 \text{ mm.canal}^{-1}$$

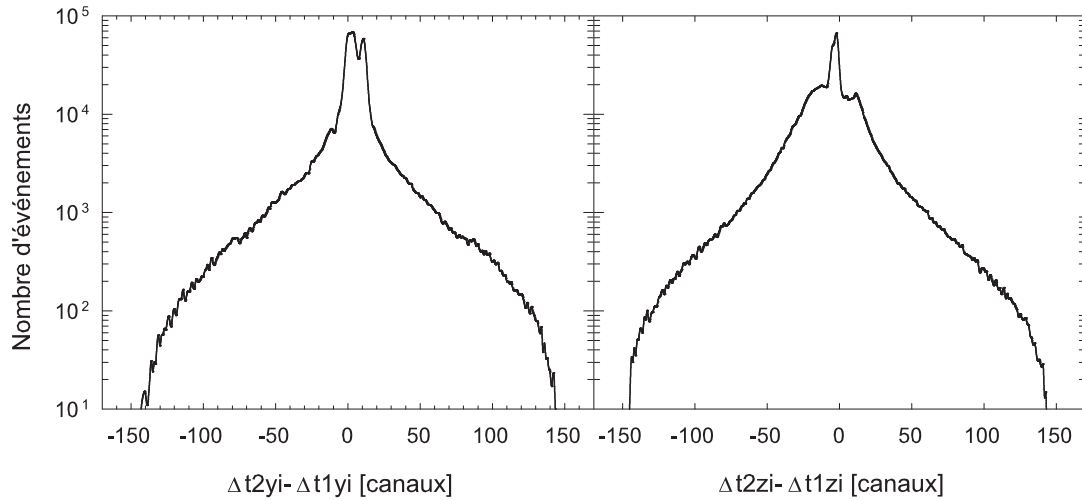


FIG. 3.5 – Spectres des observables positions (y,z) .

3.2.3 Détermination du champ électrique

Pour déterminer la composante des vecteurs vitesses selon l'axe x, nous avons besoin de connaître les valeurs des champs électriques appliqués. Bien que l'on ait une idée approximative de leurs valeurs par la mesure des potentiels que l'on a appliqués au cours de l'expérience, celle-ci reste trop imprécise pour les résolutions recherchées, surtout pour des ions ayant leur composante de vitesse initiale selon l'axe x faible. Par exemple 1 V

d'erreur (sur 1308V) sur la mesure du potentiel d'extraction E_1 entraîne une erreur de 4 % sur la détermination de la vitesse d'un O^+ de 1 eV [7].

Pour connaître le champ d'extraction E_1 , nous comparons les valeurs de $t_{calculé}^i$ calculées pour différents E_1 aux t_{brut}^i mesurés correspondants, et choisissons le champ qui minimise les différences entre les valeurs calculées et mesurées pour chaque ion. Cette méthode est très similaire à un ajustement par moindres carrés. Nous utilisons les mêmes mesures de temps de vol que celles qui sont utilisées pour la détermination de $t_{origine}$ et de $g(d_1, d_2, d_3, E_1, E_3)$. La variable à minimiser $f(E_1)$ est la somme quadratique des différences entre valeurs mesurées et valeurs calculées des temps de vol de chaque ion, pour différentes valeurs de champ.

$$f(E_1) = \sum_i^N (t_{brut}^i - t_{calculé}^i)^2 \quad (3.6)$$

On obtient alors la courbe de la figure 3.6 qui permet de déterminer E_1 .

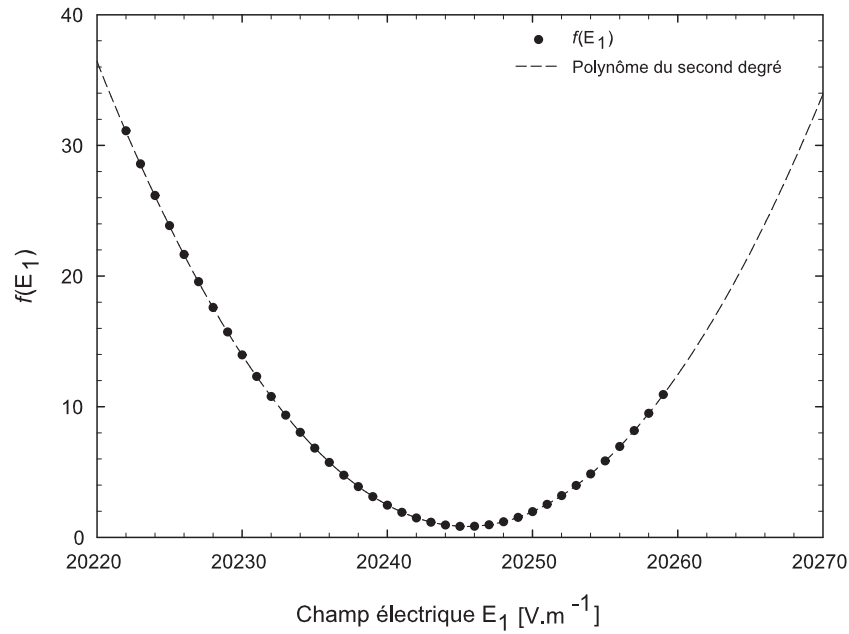


FIG. 3.6 – Détermination de l'intensité du champ d'extraction.

Ce qui nous donne la valeur du champ électrique d'extraction : $E_1 = 20245,489 \text{ V.m}^{-1}$

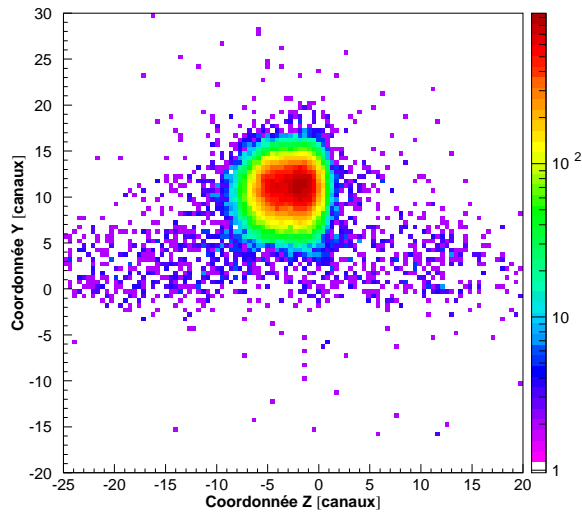
3.2.4 Détermination du point de collision

La détermination de la projection du point de collision sur les axes Oy et Oz est un autre paramètre clé pour ce qui concerne le calcul des composantes des vitesses dans le plan du détecteur. En effet, pour mesurer la distance parcourue par les ions pendant leur

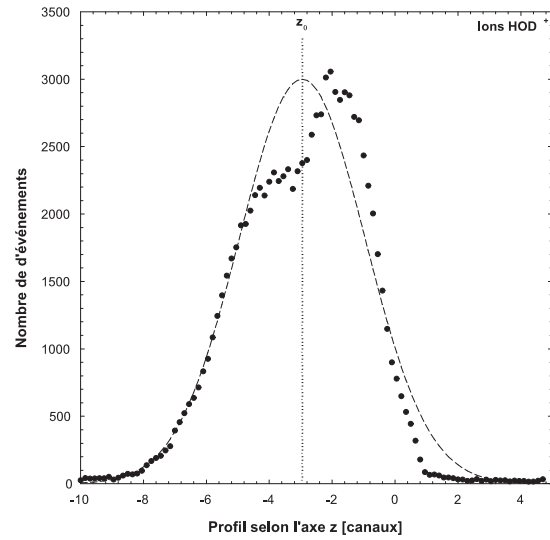
temps de vol, il faut savoir d'où ils sont partis. Nous verrons aussi que ce paramètre qui n'est plus aussi crucial dans le référentiel du centre de masse, peut être déterminé grâce à ce changement de repère. Le point de collision est contenu dans la zone de recouvrement du jet supersonique (définissant l'axe Oy) et du faisceau d'ions projectiles (définissant l'axe Oz).

3.2.4.1 Origine selon l'axe Oz

Lorsque le faisceau projectile croise le jet supersonique, il ionise les molécules sur son chemin. Les ions moléculaires non dissociés sont projetés par les champs électriques sur le détecteur. Ces ions n'ayant pas ou très peu de vitesse initiale, indiquent ainsi leur point de création dans le plan (Oy, z) . Dans le cas d'une cible de H_2O , la sélection des ions H_2O^+ permet de visualiser directement sur le détecteur l'endroit de l'axe Oz où ils ont été créés. La figure 3.7 représente la localisation de la détection d'ions H_2O^+ . Deux types de molécules H_2O ont été ionisées : des molécules issues du jet supersonique (point rouge central) et des molécules H_2O présentes dans le gaz résiduel (distribution des H_2O^+ plus diffuse). En regardant la distribution des H_2O^+ selon l'axe Oz (cf. figure 3.7) on peut en déduire directement le profil du jet supersonique selon l'axe z .



(a) Image des ion HOD^+ sur le détecteur à localisation.



(b) Profil des ions HOD^+ selon l'axe Oz .

FIG. 3.7 – Utilisation de la projection sur l'axe Oz de l'image des ions HOD^+ issus du jet pour déterminer l'origine du point de collision selon cet axe.

Connaissant la distribution des points de collision selon Oz , nous prendrons le centre de cette dernière comme origine de cet axe du repère du laboratoire. Si nous avons pu directement visualiser sur le spectre de la figure 3.7 le centre et la largeur du jet, c'est parce que nous avons utilisé des ions moléculaires (H_2O^+) qui étaient initialement au

repos selon l'axe Oz grâce au caractère supersonique du jet. Si les molécules cibles étaient thermalisées (cellule gazeuse ou jet effusif), leur vitesse initiale non nulle aurait élargi la projection de leur zone de création sur le détecteur.

3.2.4.2 Origine selon axe Oy

La direction de propagation du faisceau détermine l'axe Oz sur le détecteur, le profil du faisceau sera obtenu en considérant la direction perpendiculaire : l'axe Oy. A la différence du cas précédent, il ne va pas être possible de visualiser en un seul spectre largeur et centre du profil faisceau. En effet, dans la chambre d'expérience, le gaz résiduel est majoritairement constitué d'eau. Le faisceau va ioniser les molécules d'eau sur son passage, créant majoritairement des ions H_2O^+ . Ces ions moléculaires projetés sur le détecteur à localisation vont indiquer leurs points de création dans le plan (O,y,z). Ainsi, en sélectionnant grâce aux temps de vol les ions H_2O^+ , leurs positions sur le détecteur révèlent directement la trace du faisceau passant dans la chambre (cf. figure 3.8). Cette trace définit donc l'origine de l'axe y.

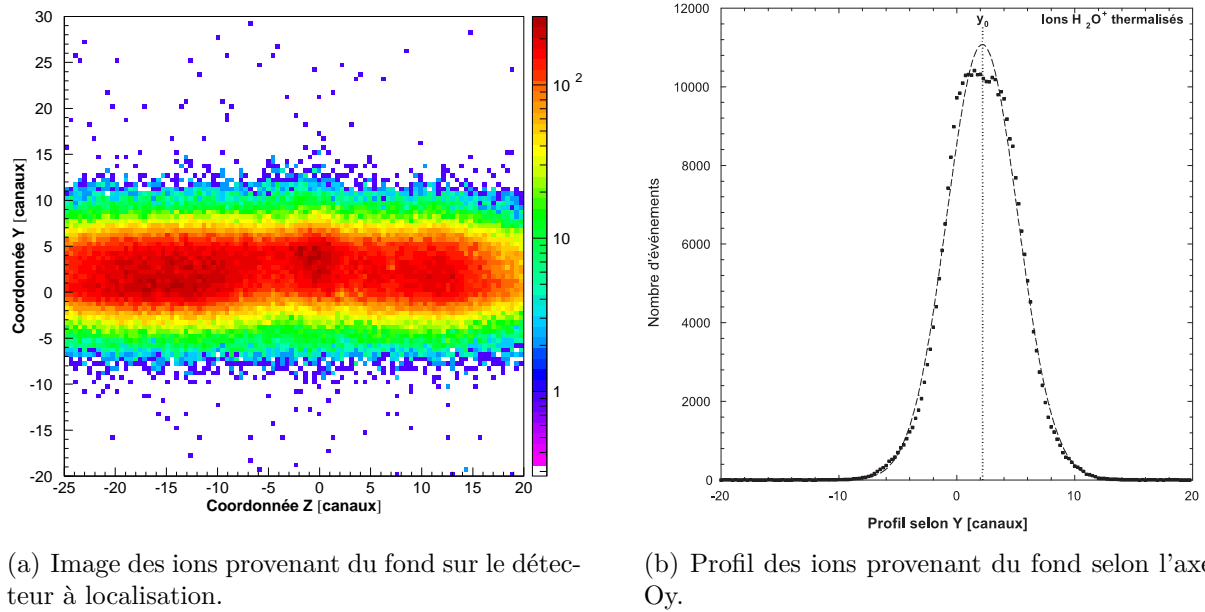


FIG. 3.8 – Utilisation de la projection sur l'axe Oy de l'image des ions H_2O^+ issus du fond pour déterminer l'origine du point de collision selon cet axe.

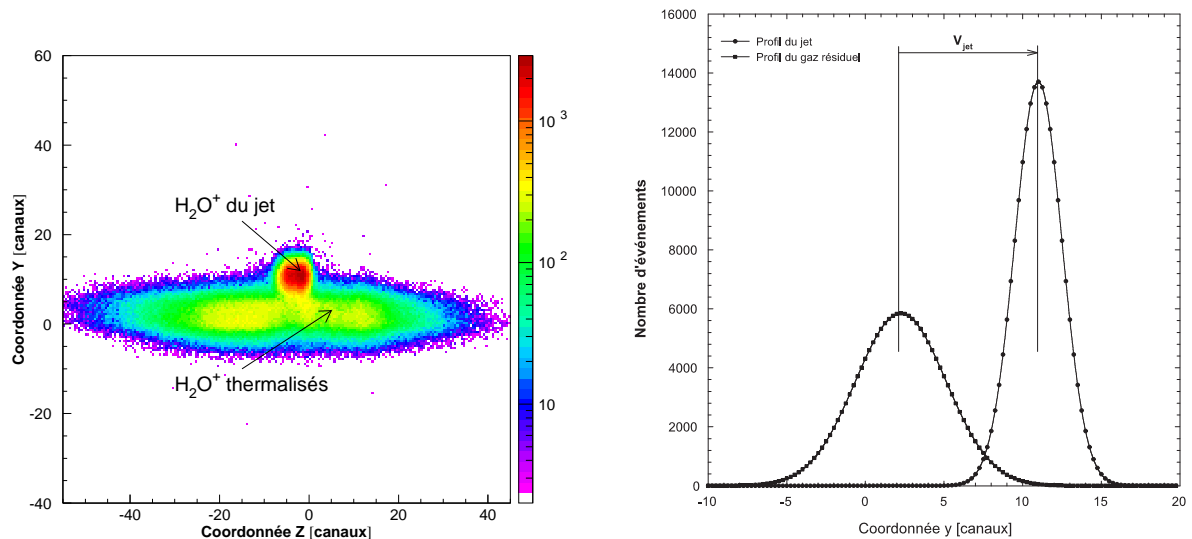
On ne peut pas utiliser le profil de détection des H_2O^+ pour déterminer le profil du faisceau. En effet les molécules H_2O sont thermalisées et sont donc animées de vitesses non négligeables. Ces vitesses sont distribuées selon la distribution de Maxwell-Boltzmann qui estime la vitesse la plus probable :

$$v = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (3.7)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température du gaz (en Kelvin), et M la masse molaire des molécules considérées. A 300K, la vitesse la plus probable des molécules de H_2O est de l'ordre de 526,5 m/s. Les ions moléculaires H_2O^+ ayant un temps de vol de l'ordre de 2 μs , l'image de la zone de collision sur le détecteur sera élargie de 1 mm. Pour faire l'image du profil faisceau, il faut utiliser des ions initialement froids. Nous avons à notre disposition les ions moléculaires H_2O^+ issus du jet. La figure 3.8.b représente le profil du faisceau en y sur le jet supersonique. Le jet ayant une vitesse d'entraînement, le profil du faisceau n'est pas centré sur l'origine en y déterminée précédemment. Par contre la dispersion en vitesse selon Oy des molécules étant de l'ordre de quelques m/s (un jet d'hélium de 1825 m/s a une dispersion longitudinale de 9 m/s, et une vitesse transverse de 1m/s [15]), la largeur du profil du faisceau sur le jet n'est pas altérée.

3.2.5 Détermination de la vitesse du jet

L'une des caractéristiques du jet supersonique est que les molécules qui le composent ont une distribution de vitesses très étroite (de l'ordre de 0,5% pour un jet d'argon [15]). Par contre il est nécessaire de connaître cette vitesse d'entraînement du jet V_{jet} afin de la retrancher aux mesures des vecteurs vitesse initiale des fragments, et ainsi obtenir l'énergie cinétique libérée par la fragmentation. Une estimation de la vitesse du jet est obtenue en regardant la dérive des ions moléculaires non fragmentés provenant du jet par rapport à l'origine y (centre de la zone de collision sur l'axe y).



(a) Image des ions H_2O^+ issus du jet et du fond sur le détecteur à localisation

(b) Profil des ions H_2O^+ selon l'axe Oy

FIG. 3.9 – La vitesse d'entraînement V_{jet} du jet supersonique engendre un déplacement dans la direction du jet de la position moyenne des points d'impacts des ions H_2O^+ , par rapport à l'origine spatiale de la collision.

La figure 3.9(a) représente l'image formée par l'impact sur le détecteur des ions H_2O^+ provenant du jet supersonique et de la trace du faisceau provenant des ions thermalisés (dans le gaz résiduel). On y observe très nettement la différence entre la trace du faisceau définissant l'origine de l'axe y et le spot d'ions moléculaire H_2O^+ issus du jet. Lorsque l'on effectue la projection de ce spectre sur l'axe y on obtient la figure 3.9(b). A partir de cette figure, on peut estimer la vitesse du jet en mesurant la distance parcouru par les ions H_2O^+ depuis le centre de la zone de collision, au cours de leurs temps de vol qui est de 1950 ns. Le facteur de conversion canal-longueur est de 0,279 mm/canal. Cela donne donc une vitesse de 1155 m.s^{-1} .

Notre pas de codage en vitesse est directement relié à celui des mesures de distances. Se tromper d'un canal lors de la mesure de la distance parcourue, représente une erreur de 110 m/s pour des ions H_2O^+ . Un moyen plus précis de mesurer la vitesse du jet aurait été de faire une manipulation dédiée qui n'a pu être effectuée au cours de nos expériences. Il aurait fallu mesurer les vitesses à différentes tensions d'extraction et ainsi faire varier les temps de vol et les points de détection.

3.3 Evaluation de l'efficacité réelle du détecteur

Nous allons dans cette partie, nous intéresser à l'efficacité réelle de détection du dispositif expérimental. L'efficacité totale du détecteur ϵ_t est en fait le produit de trois efficacités :

- d'abord l'efficacité de collection ϵ_Ω de notre détecteur, c'est à dire la capacité du détecteur à mesurer les particules quelles que soient la direction et le module de leur vecteur vitesse au moment où elles sont émises ;
- ensuite l'efficacité intrinsèque ϵ_i de notre détecteur, c'est à dire la capacité du détecteur à mesurer une particule incidente ;
- enfin l'efficacité temporelle ϵ_t de notre détecteur, c'est à dire la capacité du détecteur à séparer temporellement plusieurs particules incidentes.

3.3.1 Efficacité de collection du détecteur

L'efficacité de collection dépend de la géométrie du spectromètre (longueurs de la zone d'extraction et de vol libre) et de la tension d'extraction utilisée au cours de l'expérience. Il est à noter qu'elle n'est valide que pour des particules émises au centre du détecteur. Pour pouvoir déterminer ϵ_Ω , il existe deux méthodes :

- la première méthode consiste à faire une simulation du détecteur. Cela revient en fait à simuler la trajectoire d'une particule chargée pour une géométrie et un champ électrique du détecteur donné. On fait alors varier son vecteur vitesse (sa norme et sa direction) et on compte alors le nombre de particules qui arrivent sur le détecteur ;

- la seconde méthode consiste à tracer le temps de vol des fragments issus d’une voie de dissociation donnée et de regarder quelle est la forme de cette distribution. C’est à dire qu’on regarde si cette dernière est creusée en son centre. Si c’est le cas, cela signifie que l’efficacité n’est pas de 100%, les événements situés au centre du pic de temps de vol correspondent en effet aux protons émis parallèlement au plan du détecteur, les premières à être perdu lorsque l’efficacité de collection n’est plus de 100%.

Dans notre cas, l’angle de collection du spectromètre a été estimée par les deux méthodes à 4π -stéradians ($\epsilon_\Omega = 100\%$), pour les événements dont les protons présentent une énergie inférieure à 20 eV.

Nous verrons au chapitre suivant que ceci assure que la détection est complète pour tous les événements provenant de H_2O^{q+} avec $q \leq 3$

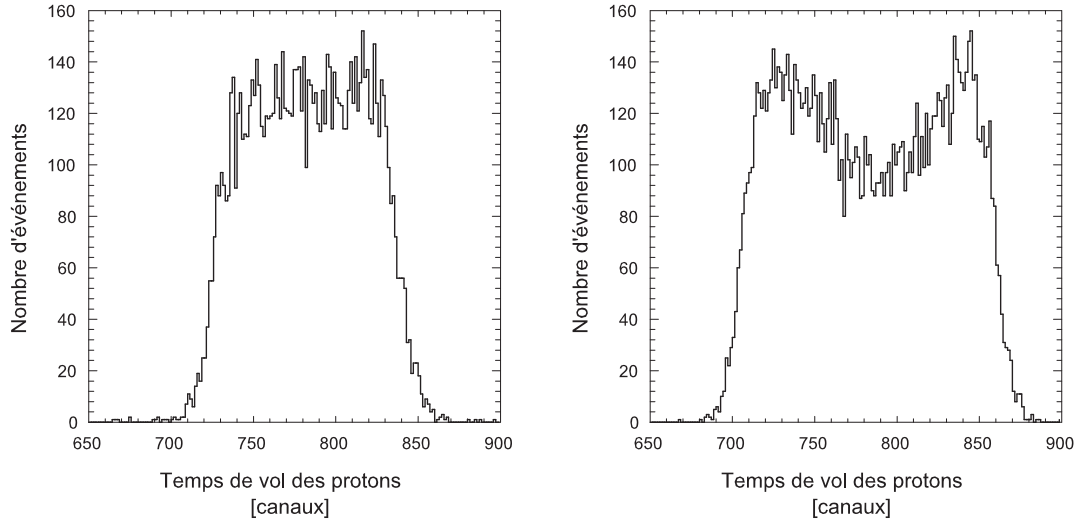


FIG. 3.10 – Comparaison des temps de vol des protons provenant des voies de dissociation $H^+ + H^+ + O^+$ et $H^+ + H^+ + O^{2+}$.

On voit clairement sur la figure 3.10 que le temps de vol des protons issus de la voie $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$ n’est pas creusé contrairement à la distribution de temps de vol des protons issus de la voie $H_2O^{4+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^{2+}$.

3.3.2 Efficacité intrinsèque des galettes

Nous avons vu au chapitre 2, que dans le cas optimal, l’efficacité intrinsèque du détecteur ne pouvait excéder 57 % puisque cela correspond à la surface utile des galettes microcanaux. En repartant du spectre d’anticoïncidence (H^+ et D^+ détectés, pas de troisième fragment), nous appliquons un facteur multiplicatif aux spectres d’énergie des voies $HDO^{3+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^+$ et $HDO^{4+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^{2+}$ pour pouvoir faire correspondre le maximum de ces distributions à la distribution en anticoïncidence. Ce facteur

de normalisation, dont nous avons vérifié qu'il était identique pour les deux voies, permet de déterminer l'efficacité de détection, le nombre d'événements détectés correspondant à la voie $HDO^{3+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^+$ vaut :

$$n_{H^++D^++O^+}^{mesuré} = n_{H^++D^++O^+}^{réel} \cdot \epsilon_{H^+} \cdot \epsilon_{D^+} \cdot \epsilon_{O^+} \quad (3.8)$$

Ici $\epsilon_{H^+} = \epsilon_{D^+} = \epsilon_{O^+} = \epsilon_i$ car la probabilité de détecter un proton et un oxygène est la même, on a alors :

$$n_{H^++D^++O^+}^{mesuré} = n_{H^++D^++O^+}^{réel} \cdot \epsilon_i^3 \quad (3.9)$$

En effet, par exemple, lorsque le fragment O^+ n'est pas détecté consécutivement à un événement de triple ionisation, le nombre d'événements de cette voie est alors égal à :

$$n_{H^++D^++O^+}^{pas\ de\ O^+} = n_{H^++D^++O^+}^{réel} \cdot \epsilon_{H^+} \cdot \epsilon_{D^+} \cdot (1 - \epsilon_{O^+}) \quad (3.10)$$

$$n_{H^++D^++O^+}^{pas\ de\ O^+} = n_{H^++D^++O^+}^{réel} \cdot \epsilon_i^2 \cdot (1 - \epsilon_i) \quad (3.11)$$

La dernière étape consiste alors à faire le ratio entre le nombre d'événements de la voie $HOD^{3+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^+$ et le nombre d'événements de la voie $HOD^{3+} \rightarrow H^+ + D^+ + O_{non\ détecté}^+$ (c'est à dire diviser 3.9 par 3.11) pour connaître le facteur $\frac{1-\epsilon_i}{\epsilon_i}$. Le résultat de la superposition des spectres est présenté sur la figure 3.11

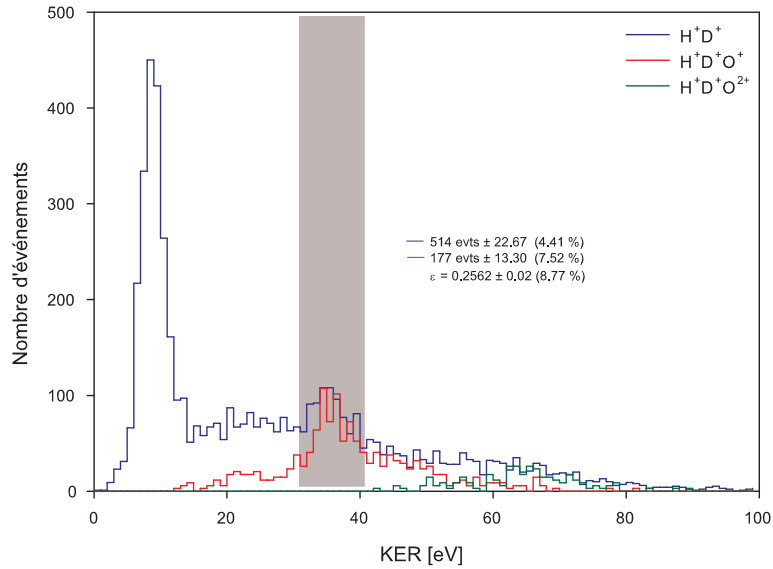


FIG. 3.11 – Détermination de l'efficacité intrinsèque des galettes microcanaux

Cela nous donne un facteur ϵ_i de $25,6 \pm 2 \%$. Ce facteur est très loin des 57% attendus et s'explique sans doute par une sous-polarisation des galettes lors de l'expérience. Un traitement identique pour la voie HDO^{4+} conduit à un résultat identique cohérent avec celle de la triple ionisation.

3.3.3 Efficacité temporelle

Nous avons vu aux chapitres 1 et 2 que le problème d'une détection utilisant des galettes à micro-canaux couplées à une anode à ligne à retard venait du fait de la présence d'un temps mort lors de la détection. Lors de la mesure d'un fragment, il existe un temps durant lequel le détecteur est '*aveugle*'. Si ce '*temps mort*' est suffisamment petit pour ne poser aucun problème dans le cas de deux fragments de masses différentes (cf. figure 3.12), il nous faut en tenir compte dans le cas de détection de deux protons.

Si l'on trace la différence de temps de vol Δt entre les 2 H^+ détectés provenant d'une fragmentation $H_2O^{q+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^{(q-2)+}$ avec $q \geq 2$, nous voyons clairement (cf. figure 3.12) que les événements à petite valeur de Δt sont perdus (la différence doit en effet s'étendre jusqu'à $\Delta t = 0$ ns).

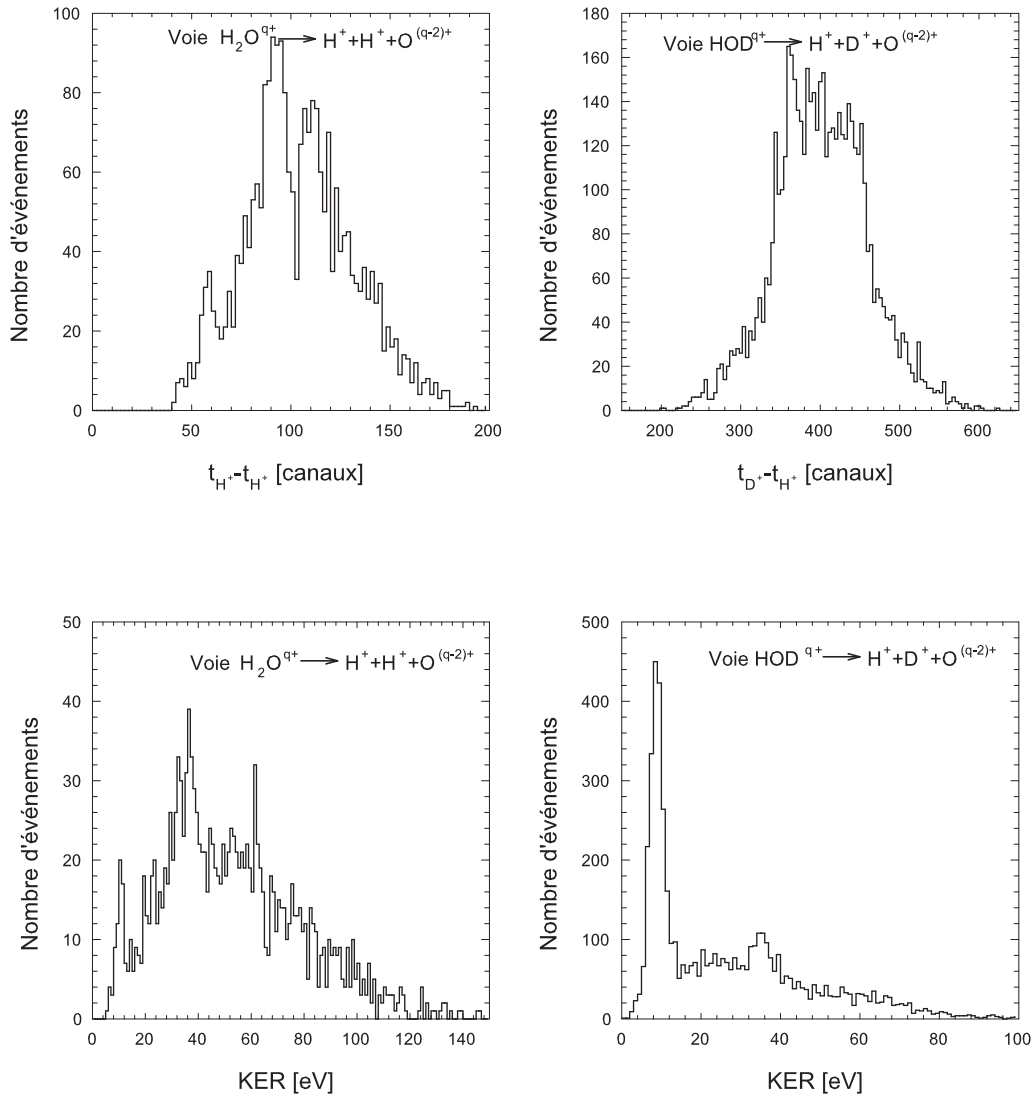


FIG. 3.12 – Distribution du KER d'un anti-coïncidence proton-deuton et t_2-t_1 correspondant

La comparaison du KER de cette voie de fragmentation $H_2O^{q+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^{(q-2)+}$ montre clairement que ce sont les événements correspondant aux petites énergies qui sont majoritairement perdus. (cf. figure 3.12). Pour tenter de s'affranchir de ce problème, nous avons travaillé de la façon suivante :

- dans un premier temps nous avons considéré que le nombre d'événements de certaines voies de dissociation de H_2O et HOD pouvait être considéré comme équivalents :

$$\frac{n_{HDO^{2+} \rightarrow H^+ + D^+ + O}}{n_{HDO^+}} \equiv \frac{n_{H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + H^+ + O}}{n_{H_2O^+}} \quad (3.12)$$

$$\frac{n_{HDO^{3+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^+}}{n_{HDO^+}} \equiv \frac{n_{H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+}}{n_{H_2O^+}} \quad (3.13)$$

$$\frac{n_{HDO^{4+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^{2+}}}{n_{HDO^+}} \equiv \frac{n_{H_2O^{4+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^{2+}}}{n_{H_2O^+}} \quad (3.14)$$

Nous avons en réalité que c'était l'intensité par rapport à la simple ionisation non-dissociative de ces distributions qui était identique ;

- une fois cette hypothèse faite, nous avons fait le rapport entre les deux spectres de KER de la figure 3.12. Cela nous a alors donné une fonction $g(\text{KER})$ dépendante de l'énergie des fragments pour estimer le nombre d'événements perdus dans le cas où 2 protons arrivent dans un intervalle de temps court.

C'est cette fonction qui est représentée sur la figure suivante. On constate qu'il s'agit d'une fonction décroissante en énergie.

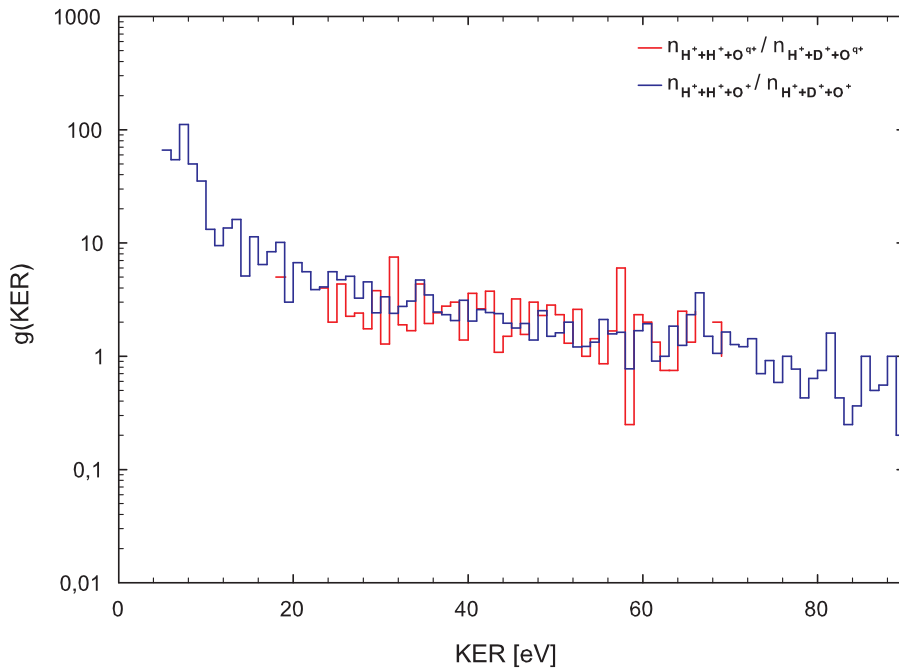


FIG. 3.13 – Correction à effectuer sur les spectres d'énergie des voies où deux protons arrivent simultanément.

Nous avons validé cette fonction en appliquant la méthode précédente au cas de la triple ionisation dissociative (courbe rouge sur la figure 3.12). Nous avons constaté que la correction était identique dans les deux cas.

3.4 Incertitude sur la mesure des énergies

Dans cette partie nous allons estimer quelles sont les incertitudes sur les énergies, et les angles χ et les angles θ . La précision sur la détermination des vecteurs vitesses et donc des grandeurs qui en découlent dépend de plusieurs facteurs :

- de la précision sur la mesure du temps de vol ;
- de l'incertitude sur le point de collision ;
- de l'incertitude sur le champ électrique.

Pour mener à bien cette estimation, nous avons utilisé des outils de simulations spécifiques développés au laboratoire pour estimer l'influence de ces paramètres [7].

3.4.1 Influence de la résolution du temps de vol

3.4.1.1 Influence due au pas de codage du TDC

Les précédentes études réalisées au laboratoire ont montré que, l'incertitude sur la mesure du temps de vol était la principale cause de perte de résolution sur la mesure des énergies. Le codeur de temps utilisé a un pas de codage de 500 ps. Ce pas de codage va affecter la mesure des temps de vol bien entendu, mais aussi celle de la localisation des fragments sur le détecteur puisqu'une anode à ligne à retard est utilisée à cet effet. L'incertitude sur les mesures d'énergie a été estimée à 0,2 eV pour une énergie de 6 eV.

3.4.1.2 Influence due à la résolution de la prise de temps

Dans le cas d'un mauvais réglage des discriminateurs à fraction constante, un jitter va être introduit dans les 5 mesures associées à un détecteur (Signal galette + 4 signaux anodes). Un mauvais réglage des discriminateurs va donc influencer la mesure des temps de vol et celle de la localisation. Un jitter est donc introduit sous forme d'une distribution normale dans la mesure des temps. Au cours de l'expérience, ce jitter a été estimé à 200 ps. Ce paramètre inférieur aux 500 ps de pas de codage ne va pas détériorer notablement la résolution des mesures. Même avec un codeur de 100 ps de pas de codage, ce jitter de 200 ps ne serait pas non plus très limitant (une indétermination de $\pm 0,04$ eV pour un KER de 6 eV).

3.4.2 Influence de l'incertitude du point de collision

L'incertitude due au point de collision a été estimé à 0,01 eV dans le cas où $\Delta x = 1 \text{ mm}$, $\Delta y = 1 \text{ mm}$, $\Delta z = 1,2 \text{ mm}$. Il faut noter que cette incertitude est quasi-nulle dans le cas où l'on se place dans le repère de la molécule. Connaissant les facteurs détériorant la mesure, il a été montré que la résolution de la mesure en énergie pouvait être donnée par la loi semi-empirique suivante [7] :

$$\Delta KER = \frac{4}{100} \sqrt{KER} \quad (3.15)$$

L'incertitude sur les variables angulaires a été estimé par Tarisien [7] :

- $\Delta\chi = 0,7 \text{ degrés}$;
- $\Delta\theta = 0,6 \text{ degrés}$.

Chapitre 4

Résultats et interprétation

Sommaire

4.1	Contribution expérimentale à la phase physique de la radiolyse de l'eau	96
4.1.1	Identification des voies de fragmentation et détermination des rapports de branchement	96
4.1.2	Sections efficaces relatives et conséquences sur les simulations de la radiolyse de l'eau liquide	101
4.2	Dynamique de la fragmentation de la molécule d'eau	104
4.2.1	Fragmentation de H_2O^{3+}	105
4.2.2	Fragmentation de H_2O^{4+}	110
4.2.3	Fragmentation de H_2O^{2+}	112
4.2.4	Atomisation vers $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + H^+ + O$	121
4.3	Effet isotopique	125
4.3.1	Observations expérimentales	125
4.3.2	Modèle descriptif	127
4.4	Résultats préliminaires concernant l'ionisation et la dissociation d'agrégats d'eau	135
4.4.1	Spectroscopie par temps de vol	136
4.4.2	Multicoïncidences	139

Rappelons tout d'abord, en préambule de ce chapitre, que nous nous sommes dans ce travail fixés comme objectifs principaux :

- la mesure des rapports de branchement et des sections efficaces relatives d'ionisation simple et multiple induite par des ions multichargés rapides dans un domaine de grand Transfert d'Énergie Linéique, en relation avec la problématique de simulation de la radiolyse de l'eau liquide ;
- l'étude de la sélectivité de rupture de liaisons dans la fragmentation du système-modèle HOD ;

- une étude préliminaire de l’ionisation et de la dissociation d’agrégats d’eau (système intermédiaire entre les phases gazeuse et condensée) afin d’étudier en particulier la répartition de l’ionisation primaire sur l’ensemble des fragments.

4.1 Contribution expérimentale à la phase physique de la radiolyse de l’eau

Parmi les résultats concernant la dynamique de la fragmentation de la molécule d’eau, nous allons donc, dans un premier temps, porter une attention particulière aux données expérimentales intéressant les simulations de la radiolyse de l’eau liquide dans un domaine de fort pouvoir d’arrêt. Notons que ces résultats ne nécessitent qu’une ‘simple’ mesure de temps de vol en coïncidence entre les différents fragments. Une étude de l’influence du taux de multi-ionisation mesuré sur les simulations de la radiolyse sera rapidement présentée.

Dans un second temps, nous utiliserons pleinement les potentialités de la technique mise en oeuvre pour imager cette fragmentation et comparerons les résultats obtenus, notamment en terme de distribution d’énergie cinétique, à ceux récemment publiés dans la littérature.

4.1.1 Identification des voies de fragmentation et détermination des rapports de branchement

La détermination des rapports de branchement entre les différentes voies de fragmentation de la molécule d’eau ionisée n’est pas une tâche aisée. A notre connaissance, les seuls résultats publiés sont ceux de Caraby [12] dans le cas d’une fragmentation induite par des ions Xe^{44+} de 6,7 MeV/A. Cette détermination était rendue difficile par le fait que le détecteur utilisé à l’époque n’était pas multi-impacts et de nombreuses hypothèses de travail étaient rendues nécessaires pour extraire des résultats de voies à 3 corps. La difficulté majeure subsistant dans ce travail provient de ce que de nombreux fragments neutres ne sont pas détectés dans le cas de simple et de double ionisation dissociatives. Le fait de travailler en anti-coïncidence comme déjà évoqué, permet cependant de s’affranchir de cette difficulté lorsque la voie de fragmentation n’inclut qu’un seul fragment neutre. Nous y reviendrons de façon plus détaillée. Aussi, même les expériences réalisées par de semblables techniques d’imagerie comme celles du groupe de Bielefeld [33, 62] se sont plutôt concentrées sur les voies dites ‘*d’explosion coulombienne*’ où les 3 fragments sont chargés. Si la mesure des KER (ou des paramètres angulaires) associés à ces voies s’avèrent tout aussi intéressantes que celles consécutives à des processus de simple ou de double ionisation, la discussion en termes de rapport de branchement s’avère inutile

puisque la fragmentation a alors systématiquement lieu par complète atomisation de la molécule, conduisant à $H_2O^{q+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^{(q-2)+}$ avec $3 \leq q$.

Nous commencerons ici par le détail des voies de fragmentation les plus simples (*i.e.* les plus hauts états de charge) pour finir sur les cas de la simple ionisation. Nous verrons qu'il nous faudra soustraire certaines contributions pour extraire des résultats concernant la simple ou la double ionisation. Notons que la statistique atteinte au cours de cette expérience nous permet d'observer les voies de fragmentation de l'ion moléculaire H_2O^{q+} avec $1 \leq q \leq 4$.

4.1.1.1 Voies de fragmentation de H_2O^{4+}

L'ion moléculaire H_2O^{4+} se dissocie dans le cas de cette expérience à 100 % vers l'état final $H^+ + H^+ + O^{2+}$. La seule difficulté ici est donc de déterminer le nombre réel d'événements dans cette voie de dissociation à partir du nombre mesuré. Cette voie nécessitant la détection de 2 protons pouvant arriver dans des temps proches (et donc parfois dans des temps plus courts que le temps durant lequel le détecteur est 'aveugle'), nous avons choisi de contourner cette difficulté en chiffrant l'intensité de cette voie à partir de la molécule HOD. La détection des ions H^+ et D^+ de masses différentes ne posera en effet pas la même difficulté.

Rappelons que ce chiffrage est ici nécessaire non pas pour estimer un rapport de branchement de la fragmentation de H_2O^{4+} (cette voie est la seule!) mais dans le but ultérieur d'estimer des sections efficaces relatives d'ionisation.

Nous avons ici :

$$n_{\text{réel}}^{H^++H^++O^{2+}} = \frac{1}{\epsilon_t^3} \cdot n_{\text{mesuré}}^{H^++D^++O^{2+}} \quad (4.1)$$

où ϵ_t est l'efficacité totale de détection d'un fragment considéré ici identique quel que soit celui-ci.

4.1.1.2 Voie de fragmentation de H_2O^{3+}

La situation est totalement identique au cas de H_2O^{4+} . Nous avons $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$ dans 100 % des cas avec les mêmes limitations de détection des 2 protons.

Nous écrirons donc :

$$n_{\text{réel}}^{H^++H^++O^+} = \frac{1}{\epsilon_t^3} \cdot n_{\text{mesuré}}^{H^++D^++O^+} \quad (4.2)$$

4.1.1.3 Voies de fragmentation de H_2O^{2+}

L'étude de la dissociation consécutive à un événement de double ionisation est à la fois plus compliquée mais également plus riche! Il peut y avoir ici compétition entre dissociation partielle (à 2 corps) et complète atomisation (3 corps) de la molécule.

a. Voie $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$

Cette voie de dissociation partielle de la molécule est la plus simple à mesurer. Elle conduit à l'émission de 2 fragments chargés dont les temps de vol sont très différents l'un de l'autre. Nous avons donc simplement :

$$n_{réel}^{H^++OH^+} = \frac{1}{\epsilon_t^2} \cdot n_{mesuré}^{H^++OH^+} \quad (4.3)$$

b. Voie $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + O^+ + H$

La détermination du nombre d'événements correspondant à cette première voie d'atomisation est rendue compliquée par la présence d'un fragment H neutre. La première étape consiste à déterminer le nombre réel H^+ et O^+ détectés en coïncidence, sans troisième fragment. Le troisième fragment (qui ne peut être qu'un hydrogène) est alors soit un proton non-détecté, soit un hydrogène neutre. Il est cependant possible, connaissant l'efficacité de détection de soustraire la contribution de la voie $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$ pour obtenir celle de $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + O^+ + H$.

Nous avons alors :

$$n_{mesuré}^{H^++O^++H} = n_{mesuré}^{H^++O^+} - 2 \cdot \epsilon_t^2 \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot n_{réel}^{H^++H^++O^+} \quad (4.4)$$

$$n_{réel}^{H^++O^++H} = \frac{1}{\epsilon_t^2} \cdot n_{mesuré}^{H^++O^++H} \quad (4.5)$$

c. Voie $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + H^+ + O$

Cette voie est de loin la plus difficile à traiter. Comme dans le cas précédent, il y a un fragment neutre évidemment non-détecté, auquel s'ajoute la difficulté de la détection de 2 protons. Nous avons donc appliqué la même méthode que celle détaillée pour la voie précédente $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + O^+ + H$ en travaillant, une fois encore, sur les résultats obtenus pour la fragmentation de HOD. La première étape consiste donc à déterminer le nombre d'événements correspondant à la détection de H^+ et D^+ en coïncidence (et pas de troisième fragment). La contribution des événements en coïncidence avec un fragment oxygène chargé O^{q+} ($q=1$ ou 2) est alors soustraite.

Nous avons alors :

$$n_{mesuré}^{H^++D^++O} = n_{mesuré}^{H^++D^+} - \epsilon_t^2 \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot n_{mesuré}^{H^++D^++O^+} - \epsilon_t^2 \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot n_{mesuré}^{H^++D^++O^{2+}} \quad (4.6)$$

$$n_{réel}^{H^++H^++O} = \frac{1}{\epsilon_t^2} \cdot n_{mesuré}^{H^++D^++O} \quad (4.7)$$

4.1.1.4 Voies de fragmentation de H_2O^+

L'ion moléculaire H_2O^+ est trouvé très majoritairement non-dissociatif. Il peut cependant fragmenter donnant alors naissance à des voies de dissociation difficilement accessibles car pouvant impliquer jusque deux fragments neutres. Nous n'aurons alors pas accès à toutes les voies possibles.

a. Voie $H_2O^+ \rightarrow H + OH^+$

L'intensité de la voie $H_2O^+ \rightarrow H + OH^+$ se déduit du nombre d'événements correspondant à la détection de OH^+ sans deuxième fragment desquels nous retranchons la contribution de la coïncidence $H^+ + OH^+$ déjà déterminée (cf. résultats de double ionisation).

Nous avons alors :

$$n_{mesuré}^{H+OH^+} = n_{mesuré}^{OH^+} - (1 - \epsilon_t) \cdot \epsilon_t \cdot n_{réel}^{H^++OH^+} \quad (4.8)$$

$$n_{réel}^{H+OH^+} = \frac{1}{\epsilon_t} \cdot n_{mesuré}^{H+OH^+} \quad (4.9)$$

b. Voie $H_2O^+ \rightarrow H + H + O^+$

Impliquant 2 fragments neutres, cette voie est difficile d'accès. Nous déterminerons ici son intensité à partir du nombre de O^+ sans autre fragment dont nous retranchons les contributions des voies de double ionisation $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + H + O^+$ et de triple ionisation $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$

Notons ici qu'il existe deux autres voies de dissociation possibles $H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH$ et $H_2O^+ \rightarrow H^+ + H + O$ qui ne sont pas accessibles à la mesure. La détection d'un unique proton ne suffit en effet pas à identifier la molécule de départ (les H^+ peuvent provenir de H_2 ou d'hydrocarbures). De plus, une très grande quantité de contributions devrait être soustraite pour avoir accès à ces résultats, rendant l'estimation de ces contributions très incertaine.

4.1.1.5 Récapitulatif des nombres d'événements et rapports de branchement

Nous récapitulons ici les nombres d'événements '*réels*' correspondant à chacune des voies de fragmentation que nous venons de passer en revue.

Voie de dissociation	Nombre d'événements
$H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$	291458 ± 27325
$H_2O^{4+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^{2+}$	72442 ± 7326
$H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$	210800 ± 19232
$H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + O^+ + H$	135981 ± 23140
$H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + H^+ + O$	397334 ± 55135
$H_2O^+ \rightarrow H + OH^+$	721410 ± 93491
$H_2O^+ \rightarrow H + H + O^+$	108961 ± 2186

TAB. 4.1 – Nombres d'événements 'réels' correspondant à différentes voies de fragmentation de H_2O^{q+} .

Si nous calculons les rapports de branchement pour chaque degré d'ionisation nous trouvons :

Voie de dissociation	Ni^{25+} à 11,7 MeV/A	Xe^{44+} à 6,7 MeV/A
Voie de triple ionisation		
$H^+ + H^+ + O^+$	100 %	100 %
Voie de quadruple ionisation		
$H^+ + H^+ + O^{2+}$	100 %	100 %
Voie de double ionisation		
$H^+ + OH^+$	$28,33 \pm 2,58$ %	$21,83 \pm 1,19$ %
$H^+ + O^+ + H$	$18,27 \pm 3,11$ %	$14,68 \pm 18,25$ %
$H^+ + H^+ + O$	$53,45 \pm 7,42$ %	$63,49 \pm 29,75$ %
Voie de simple ionisation		
$H + OH^+$	$20,60 \pm 2,67$ %	$20,57 \pm 0,40$ %
$H + H + O^+$	$3,11 \pm 0,7$ %	$9,69 \pm 4,70$ %
H_2O^+	$76,29 \pm 1$ %	$69,74 \pm 0,70$ %

TAB. 4.2 – Comparaison des rapports de branchement de H_2O^{q+} , obtenus avec Ni^{25+} à 11,7 MeV/A et Xe^{44+} à 6,7 MeV/A.

Rappelons donc que les chiffres des rapports de branchement pour la simple ionisation sont donnés sur les voies détectées (et que deux voies possibles ne sont ici pas mesurées). Une comparaison avec les résultats de [12] obtenus dans le cas d'une fragmentation induite par des ions Xe^{44+} de 6,7 MeV/A (cf. tableau 4.2) montre de nouveau que les rapports de branchement ne montrent pas une énorme sensibilité au paramètre k dès lors qu'un régime de forte interaction est atteint. Rappelons (cf. chapitre 1) qu'une telle conclusion avait déjà été tirée d'études menées sur la fragmentation de CO par des ions Ar^{14+} , F^{4+} et Xe^{44+} [10, 12, 13].

Ces résultats permettent d'ajouter un point sur la courbe récemment publiée par Luna et Montenegro [60], dans laquelle une synthèse assez exhaustive des rapports de branchement mesurés dans le cas de divers rayonnements ionisants est réalisée. Ces auteurs tracent les probabilités d'obtenir des ions H_2O^+ , OH^+ et $\sum_q O^{q+}$ dans une représentation tridi-

mensionnelle. Nous voyons clairement figure 4.1 que les résultats ici obtenus ne remettent pas en cause la qualité de l'ajustement des mesures réalisés. Les résultats sont donc ici plus proches de ce que les auteurs qualifient de régime '*dipolaire*' (simple ionisation non-dissociative dominante) que du régime '*d'explosion*' (fragmentation dominante).

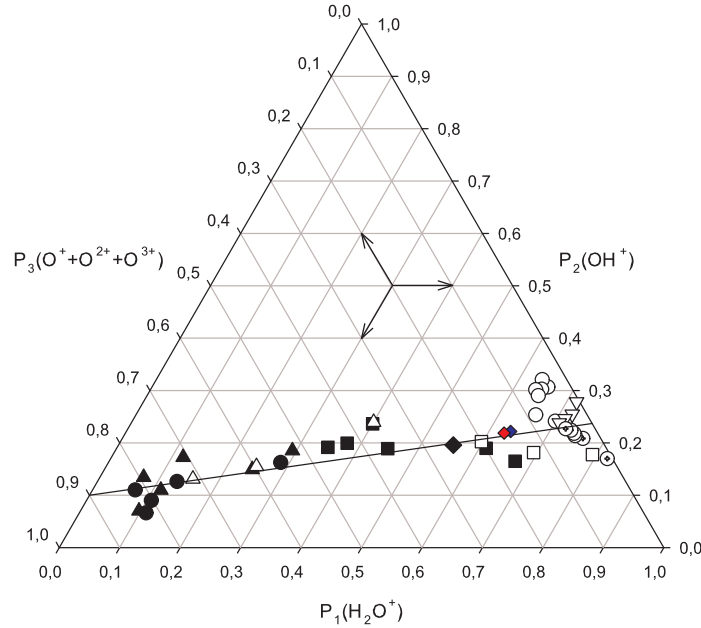


FIG. 4.1 – Représentation tridimensionnelle de la probabilité de former H_2O^+ (P_1), OH^+ (P_2) et $\sum_q O^{q+}$ (P_3) par différents types de rayonnement. Ionisation induite par des ions C^{3+} (■), capture par des ions C^{3+} (▲) et perte d'électrons induite par des ions C^{3+} (●), [60]. Ionisation induite par des ions O^{5+} (□), capture par des ions O^{5+} (△) [60]. Ionisation par des protons (○) [33]. Ionisation par électrons (⊕) [105]. Ionisation par des ions Xe^{44+} à 6,7 MeV/A (◆) [61]. Photofragmentation (▽) [106]. Nos résultats sont représentés par les diamants rouge et bleu (le diamant bleu correspond au cas limite où O^{3+} est nulle, et diamant rouge correspond au cas limite où $O^{3+} = O^{2+}$). La ligne représente un fit des données. Pour les ions C^{3+} et O^{5+} l'énergie augmente le long de la ligne de la droite vers la gauche pour les voies d'ionisation et de capture, et de la gauche vers la droite pour les voies de perte. Les trois flèches indiquent comment une donnée est connectée sur les trois axes.

4.1.2 Sections efficaces relatives et conséquences sur les simulations de la radiolyse de l'eau liquide

Si nous sommes maintenant les contributions provenant d'un état de charge donné de l'ion moléculaire, il est alors possible de déterminer les sections efficaces relatives d'ionisation simple et multiple.

Nous présentons ces résultats dans le tableau 4.3

Niveau d'ionisation	Section efficace relative
Simple ionisation	$100 \pm 2,8 \%$
Double ionisation	$21,25 \pm 2,3 \%$
Triple ionisation	$8,32 \pm 0,9 \%$
Quadruple ionisation	$2,09 \pm 0,2 \%$

TAB. 4.3 – Sections efficaces relatives de multi-ionisation exprimées en pourcentage des événements de simple ionisation mesurés.

De nouveau, rappelons que la simple ionisation est légèrement sous estimée dans ce bilan puisque deux voies ne sont pas mesurées.

Si nous comparons ces résultats au cas du projectile Xe^{44+} de 6,7 MeV/A [12] (cf. figure 4.2), nous constatons de nouveau que les résultats sont très proche l'un de l'autre.

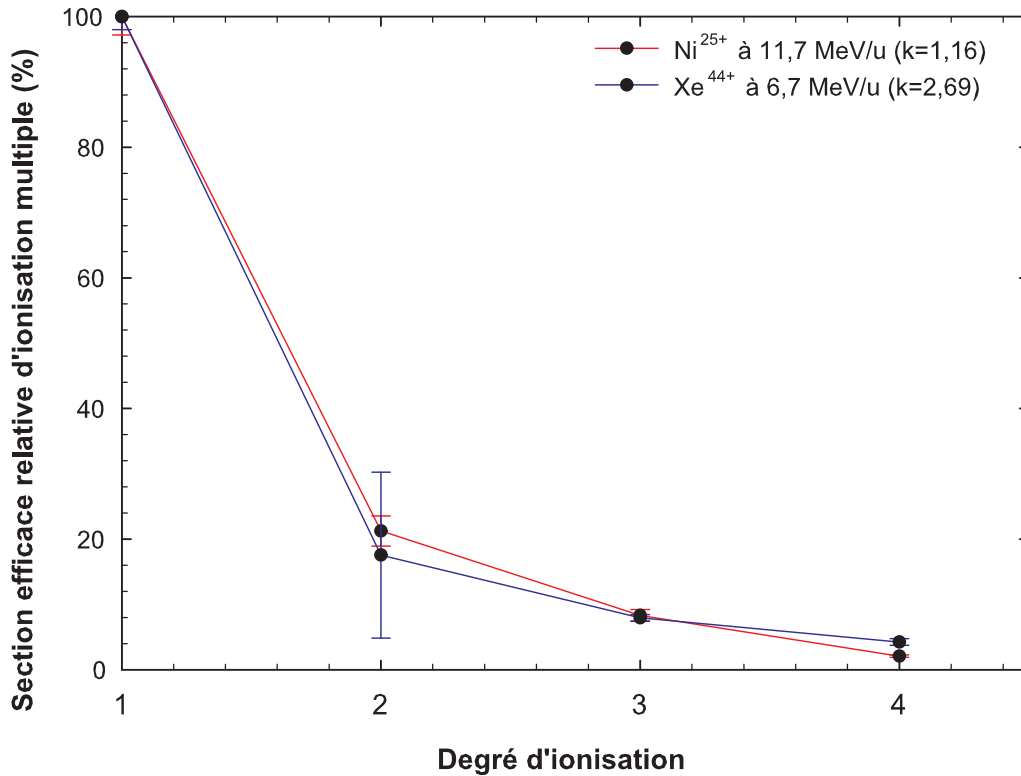


FIG. 4.2 – Comparaison des sections efficaces relatives de multi-ionisation exprimées en pourcentage des événements de simple ionisation mesurés. Comparaison entre le Xe^{44+} à 6,7 MeV/A et le Ni^{25+} à 11,7 MeV/A.

Ceci n'est guère surprenant, bien que les paramètres k ou la valeur des TEL diffèrent sensiblement, puisque nous sommes ici dans des conditions appelées de 'saturation' des sections efficaces d'ionisation.

Une modification plus radicale des conditions expérimentales serait intéressante pour étudier l'influence du projectile sur les rapports de branchement et autres sections efficaces : le cas d'ions carbone de haute énergie (pressentis pour être de bon candidats dans

les projets de hadronthérapie par exemple) serait probablement pertinent.

Nous pouvons ici rappeler les deux résultats importants ainsi obtenus dans les conditions expérimentales de cette étude :

- nous mettons ici en évidence le fort pouvoir multi-ionisant de ces ions multichargés : environ 30 % des événements correspondent à de la multi-ionisation ;
- la voie de dissociation majoritaire consécutive à des événements de double ionisation conduit à la production d'oxygène atomique dont nous avons vu (cf. chapitre 1) qu'il pouvait fournir un précurseur de grande importance à la production de certaines espèces radicalaires dont les simulations ne prenant en compte que les événements d'ionisation simple de la molécule sont incapables de reproduire le rendement.

Une proposition qualitative basée sur la connaissance de l'évolution des sections efficaces relatives d'ionisation au moins dans la phase gaz, a consisté à supposer que l'ionisation multiple primaire dans les premiers instants de l'interaction (non prise en compte jusque récemment dans les simulations), pouvait contribuer à la formation des ces espèces [70]. Récemment, Gervais *et al.* [107] ont mis en évidence l'effet des ionisations multiples. Leurs simulations s'appuient sur l'hypothèse que les voies de dissociation sont identiques en phase gazeuse et liquide, et que les sections efficaces sont également les mêmes. En revanche, les fragments O^{q+} produits sont rapidement neutralisés pour donner un atome d'oxygène susceptible de réagir avec d'autres espèces générées par le passage de l'ion. Les auteurs ont démontré que l'inclusion de l'ionisation multiple améliore sensiblement l'accord expérience-simulation dans le cas des radicaux HO_2 produits par des ions de grands TEL (cf. figure 4.3).

Nous n'entrerons pas ici dans le détail et '*les ingrédients*' propres à cette simulation (ce qui consisterait une thèse en soi). Contentons nous de noter que la prise en compte de l'ionisation multiple conduit effectivement, comme démontré en phase gaz au niveau des rapports de branchement présentés dans ce manuscrit, à la production d'oxygène atomique et que, contrairement à différentes études antérieures [71], l'état (1D ou 3P) dans lequel est produit cet atome n'influence pas considérablement les résultats. La différence de réactivité de l'oxygène suivant l'état dans lequel celui-ci est produit avait conduit Meesungnoen *et al.* [71] à postulé que 100 % de cet oxygène était produit dans l'état fondamental. Nous verrons dans la suite de ce manuscrit que cette hypothèse n'est probablement pas justifiée.

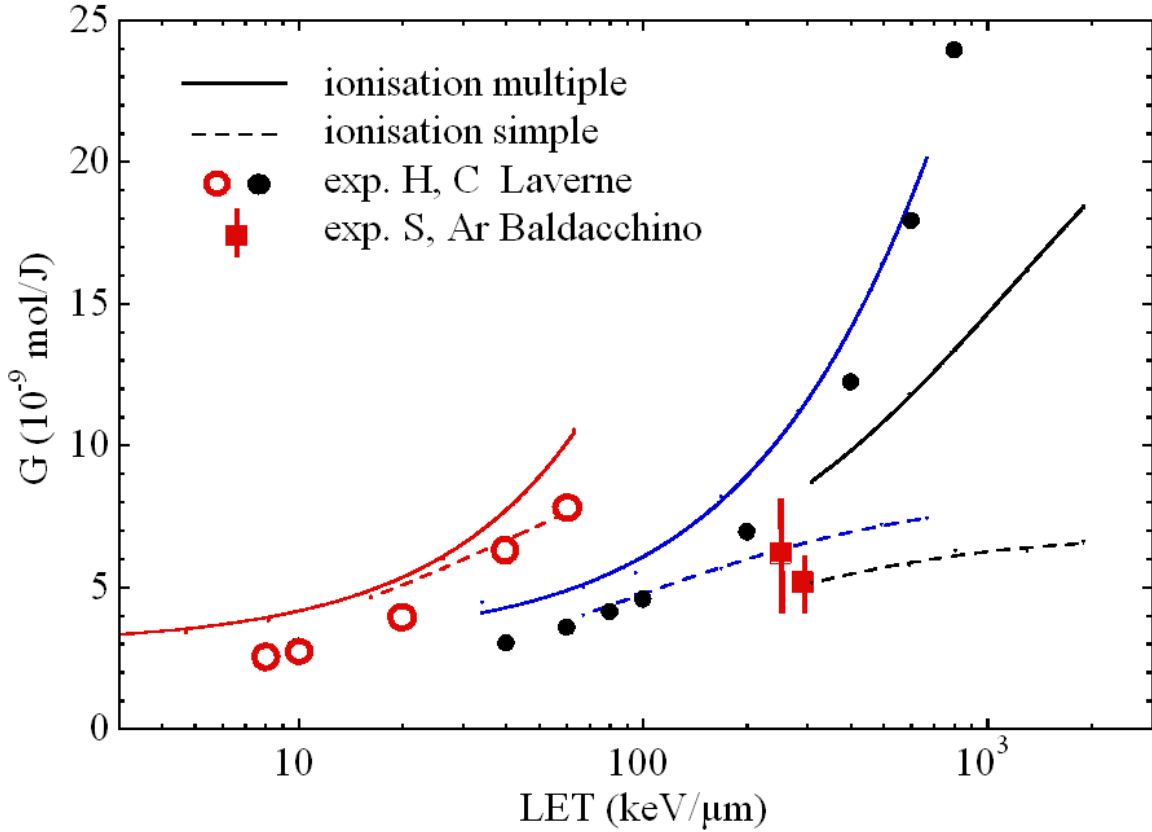
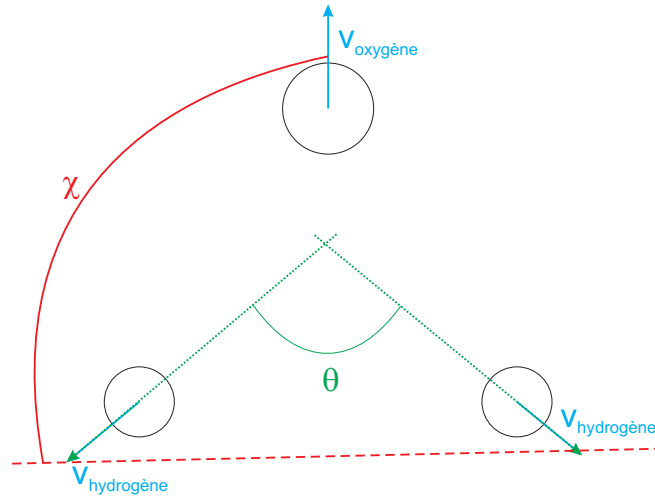


FIG. 4.3 – Comparaison prenant ou non en compte la multi-ionisation dans la simulation du rendement radiolytique de $\text{HO}_2 + \text{O}_2$ avec différents résultats expérimentaux [108]. Les courbes en pointillés représentent $G_{\text{simple}}(\text{HO}_2 + \text{O}_2)$ pour les simulations dans la phase liquide ne prenant en compte que la simple ionisation. Les courbes en trait plein représentent $G_{\text{multi}}(\text{HO}_2 + \text{O}_2)$ pour les simulations prenant en compte la multi-ionisation. Les cercles rouges et noirs représentent respectivement les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de la radiolyse en phase liquide par des ions H^+ (0,1 à 0,7 MeV) et C^{4+} (200 à 800 MeV) [66]. Les carrés rouges représentent les données obtenues dans le cadre de la radiolyse de l'eau liquide par des ions Ar^{18+} à 70 MeV/A et S^{16+} à 77 MeV/A [69].

4.2 Dynamique de la fragmentation de la molécule d'eau

Dans le cas d'une complète atomisation de la molécule, la dynamique de la fragmentation peut être analysée à l'aide de trois paramètres indépendants. Ces variables caractéristiques sont le KER et les angles θ et χ définis dans l'espace des vitesses (cf. figure 4.4). Ces angles contiennent des informations à propos de la dynamique de la dissociation et la structure de l'ion moléculaire transitoire $\text{H}_2\text{O}^{(q+2)+}$ au moment de la dissociation.

FIG. 4.4 – Définitions des angles θ et χ .

En raison de la simplicité de l'état final $H^+ + H^+ + O^{q+}$ (avec $q=0$ à 2 dans le cas de notre étude), dans lequel seul l'oxygène possède une structure électronique, une approximation purement coulombienne pour estimer l'énergie de la voie de dissociation peut paraître prometteuse. Ce modèle permet un calcul très simple de l'énergie libérée entièrement déterminée par la charge et la position initiale des fragments. Les modes de vibration de la molécule conduisent à une variation de la position initiale des fragments d'un événement à l'autre et donc à un élargissement des distributions d'énergie prédites par ce simple calcul. Une attention particulière a été récemment portée à ces mesures de distributions d'énergie [58,62] notamment de l'énergie des protons, dans la mesure où des protons très énergétiques sont susceptibles de produire des dommages d'irradiation secondaires lorsqu'un rayonnement ionisant dissocie une molécule d'eau dans un environnement d'intérêt biologique [58]. Une étude 'complète' a précédemment été menée par Siegmann *et al.* [62] dans le cas d'ions projectiles Xe^{q+} (avec $q=17, 18$ et 43) de 5,9 MeV/A.

Siegmann *et al.* ont concentré leurs études sur les voies de dissociation des ions H_2O^{3+} et H_2O^{4+} . Leurs résultats mettent en évidence des distributions d'énergie beaucoup plus larges que celles publiées précédemment par la même équipe dans le cas d'ions de basse énergie O^{6+} de 92 keV [27]. D'autres résultats ont également été obtenus à partir de mesures de temps de vol en coïncidence avec des ions de haute énergie (Xe^{44+} de 6,7 MeV/A) [12] ou de basse énergie (H^+ et He^{q+} de 4 à 23 keV) [58].

4.2.1 Fragmentation de H_2O^{3+}

Nous avons vu au paragraphe précédent que le trication H_2O^{3+} fragmente dans 100 % des cas vers l'état final $H^+ + H^+ + O^+$. L'énergie de chacun de ces 3 corps est représentée figure 4.5.

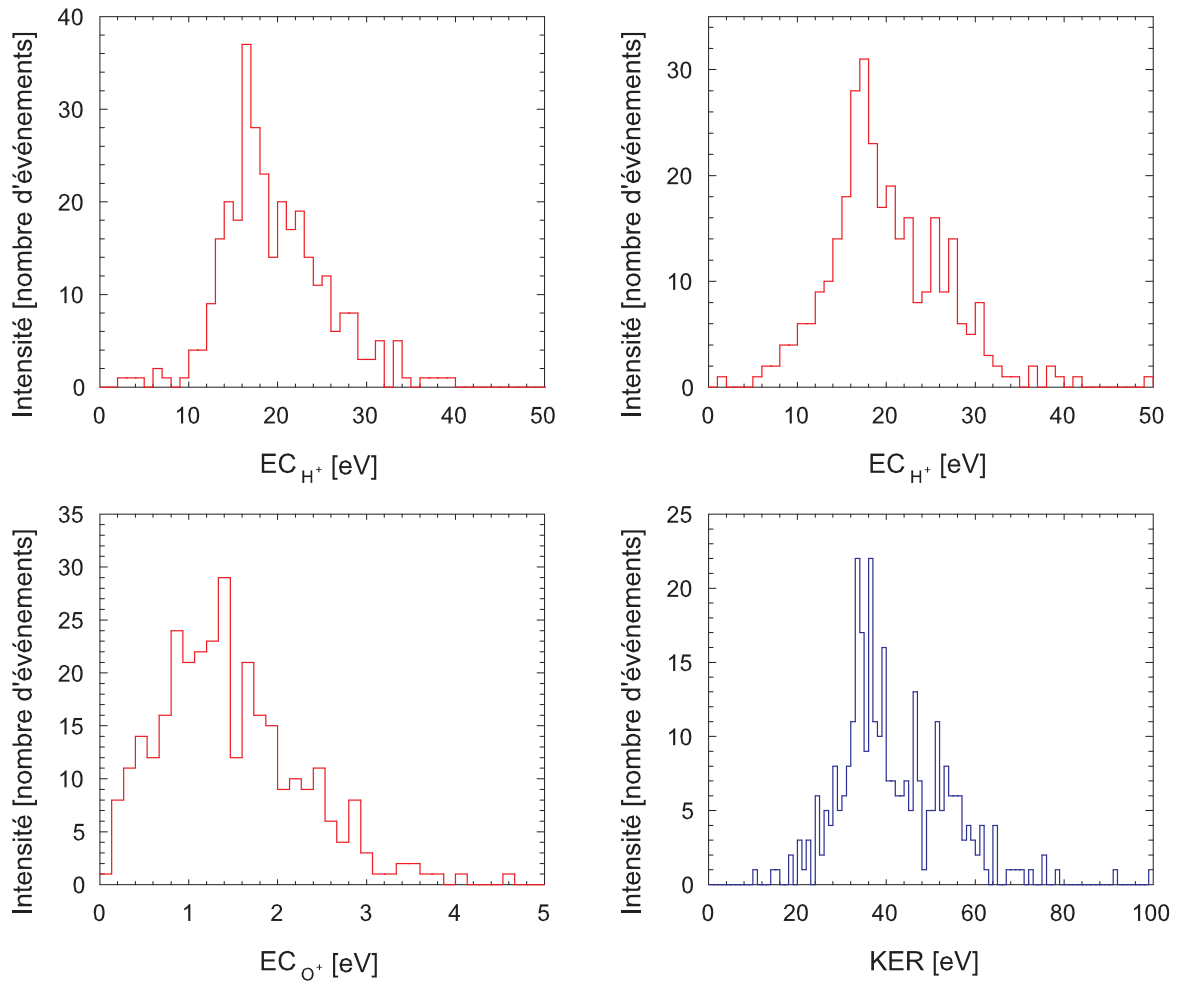


FIG. 4.5 – Distribution d'énergie cinétiques des fragments H^+ et O^+ et KER de la voie de dissociation $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$

L'énergie cinétique des protons (valeur la plus probable de 18 eV) est ici grande devant celle de l'oxygène (valeur la plus probable 1,5 eV). Le KER total présente ainsi un maximum aux alentours de 38 eV. Notons que la valeur de 18 eV pour les protons correspond à celle mesurée par Pesic *et al.* [54] dans des expériences sans coïncidence, dans le cas d'ions Ne^{q+} (avec $q=1, 3, 5, 7$ et 9) de 2 à 90 keV.

Si l'on compare ces résultats à ceux de Siegmann *et al.* [62], nous trouvons ici (cf. figure 4.6) une distribution beaucoup moins large que celle obtenue pour des conditions proches (Xe^{17+} à 6 MeV/A, $k=1,10$) de nos conditions expérimentales (Ni^{25+} à 11,7 MeV/A, $k=1,16$).

De manière à analyser leurs résultats présentant des distributions significativement plus larges que celles prédites par l'explosion coulombienne dans le cas de la voie de dissociation $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$ (cf. figure 4.7), Siegmann *et al.* [62] ont tenté d'additionner les contributions au KER provenant de la population de différents états excités de l'ion H_2O^{3+} .

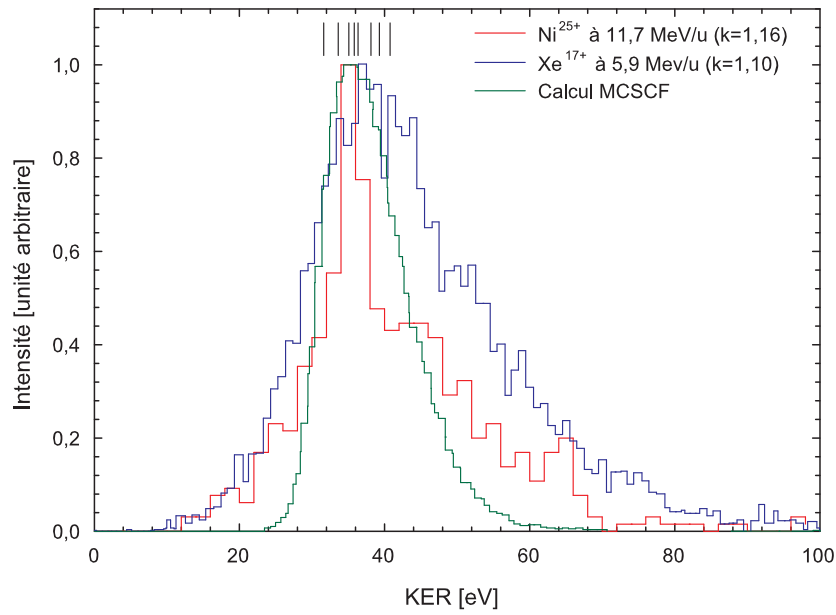


FIG. 4.6 – Comparaison de la distribution de KER obtenus avec Ni^{25+} à 11,7 MeV/A, Xe^{17+} à 5,9 MeV/A et le calcul MCSCF

Ce faisant, ils attribuent ainsi la largeur mesurée de la distribution d'énergie au nombre d'états contribuant donc au degré d'excitation du système.

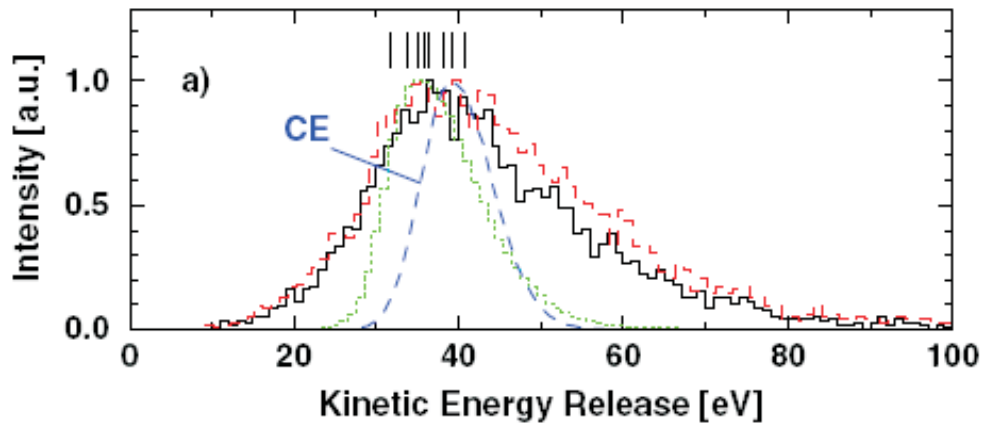


FIG. 4.7 – Distributions de KER mesurées pour les systèmes Xe^{17+} à 5,9 MeV/A (noir) et Xe^{43+} à 5,9 MeV/A sur H_2O . Distributions calculées par le modèle de l'explosion coulombienne (bleu) et calcul MCSCF (vert) dans le cas de la voie de dissociation $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$.

De manière à prendre en compte les processus dominants, Siegman *et al.* ont utilisé le code 'MOLPRO' pour un calcul des surfaces de potentiel des 9 premiers états excités de l'ion moléculaire. Pour chacune de ces surfaces de potentiel, le KER résultant est calculé par des techniques de simulation de type Monte-Carlo où la géométrie initiale de la molécule est choisie en accord avec les états fondamentaux de vibration modélisés par des potentiels de type 'oscillateur harmonique'. Dans le cas des états d'énergie les plus

bas de l'ion H_2O^{3+} , les termes associés à l'ion O^+ sont les états 4S , 2D et 2P avec des couches $1s$ et $2s$ complètes et 3 électrons dans l'orbital $2p$, conduisant aux 9 premiers états moléculaires (labellés par leur symétrie) :

- $2p^3\ ^4S : ^4A_2$
- $2p^3\ ^2D : ^2A_1, ^2B_2, ^2B_1, ^2A_2, ^2A_2$
- $2p^3\ ^2P : ^2B_1\ ^2B_2, ^2A_1$

Pour ces états, la position des maxima des KER individuels et des valeurs les plus probables dans les distributions d'angle θ et χ sont reportées figures 4.6, 4.8 et 4.9 respectivement.

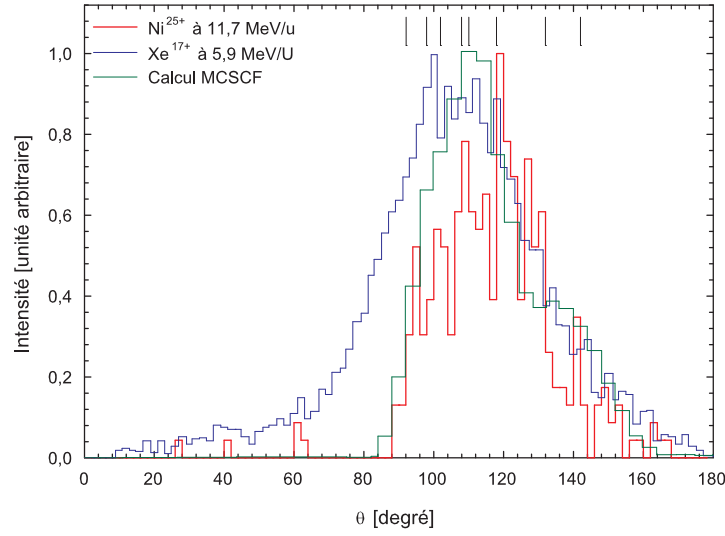


FIG. 4.8 – Comparaison des distributions d'angle θ obtenues avec des ions Ni^{25+} à 11,7 MeV/A et Xe^{17+} à 5,9 MeV/A sur H_2O et le calcul MCSCF (incluant les 9 premiers états excités) dans le cas de la voie de dissociation $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$.

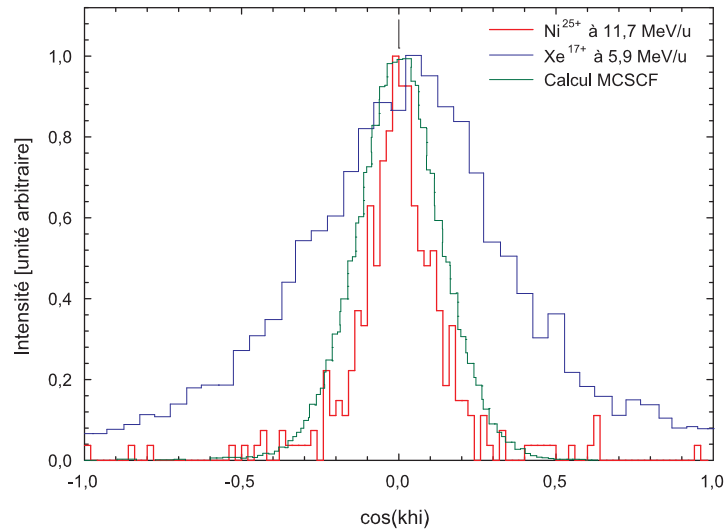


FIG. 4.9 – Comparaison des distributions du cosinus de l'angle χ obtenues avec des ions Ni^{25+} à 11,7 MeV/A et Xe^{17+} à 5,9 MeV/A sur H_2O et le calcul MCSCF (incluant les 9 premiers états excités) dans le cas de la voie de dissociation $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$.

Si dans le cas des KER et de la distribution de l'angle θ , la position des maxima varie respectivement de 32 à 41 eV et de 92 à 142°, tous les états contribuent à une valeur de $\cos(\chi)$ proche de 0 (*i.e.* χ proche de 90°).

Comme aucun calcul détaillé n'est disponibles les auteurs ont utilisé des forces d'oscillateur relatives proportionnelles à $\frac{1}{E_i^2}$ où E_i correspond à l'énergie d'excitation de l'état de l'ion H_2O^{3+} [33]. Le calcul labellé MCSCF figure 4.6 représente donc la somme des contributions individuelles de chacun de ces neuf états pondérée par ces coefficients de population relative.

Si le résultat du calcul ainsi effectué conduit à une distribution d'énergie plus large que celle prédite par une simple explosion coulombienne et donc plus proche de la distribution mesurée, Siegmann *et al.* pointe que cette dernière reste large comparativement au calcul et que des états encore plus excités sont probablement peuplés.

Nos résultats expérimentaux et l'excellent accord obtenu avec le calcul MCSCF pointent le fait qu'il est probablement inutile d'invoquer la population de tels états, dans le cas des projectiles Ni^{25+} de 11,7 MeV/A utilisés dans notre étude. Dès lors que Siegmann *et al.* n'avaient trouvé aucune variation du KER avec la charge incidente du projectile dans ce régime de forte interaction (en faisant varier $q+$ du projectile de 17 à 43), il paraît raisonnable d'attribuer la différence observée entre les résultats de notre étude et ceux antérieurement publiés à une meilleure résolution expérimentale, plutôt qu'à une différence significative d'états peuplés. Notons de plus que nos résultats sont en parfait accord avec les mesures expérimentales publiées par Werner *et al.* [33] dans le cas d'ions projectiles de basse énergie O^{6+} de 92 keV (cf. figure 4.10).

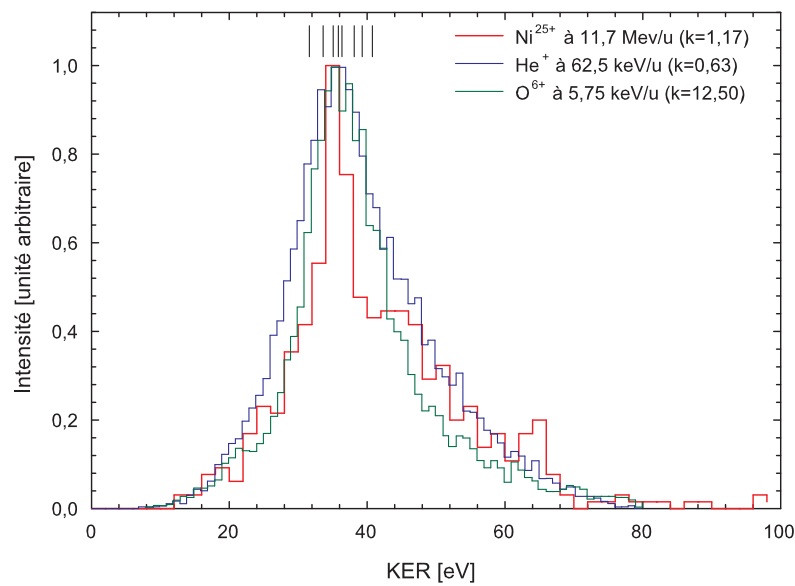


FIG. 4.10 – Comparaison des distributions de KER obtenues avec des ions Ni^{25+} à 11,7 MeV/A, O^{6+} de 92 keV et He^+ à 250 keV sur H_2O dans le cas de la voie de dissociation $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$

Comme il a été précédemment démontré [37] que moins d'excitation semblait transférée dans le régime de basse vitesse, conduisant à une ionisation plus 'douce' du point de vue de la molécule, et donc à la population d'états excités de plus basse énergie, ce résultat laisse espérer des distributions d'énergie encore plus fines à basse vitesse avec probablement très peu d'états excités peuplés.

La distribution de l'angle χ permet d'obtenir une première information concernant la dynamique de la fragmentation : elle est généralement utilisée comme indicateur pour savoir si les deux liaisons O-H sont rompues simultanément ou de façon séquentielle. Une rupture des 2 liaisons O-H en des temps courts devant les caractéristiques de rotation ou de vibration de la molécule conduit à une corrélation angulaire forte entre les vecteurs vitesses, résultant en une distribution piquée à 90° , élargie par la vibration. En revanche, un processus de rupture séquentielle en 2 étapes conduirait à une perte de cette corrélation et aboutirait à une distribution de valeurs de χ uniforme.

Une comparaison de nos résultats avec les résultats expérimentaux et théoriques (MCSCF) de Siegmann *et al.* [62] conduit à une conclusion similaire à celle déduite de la comparaison des KER. La largeur de la distribution de $\cos(\chi)$ obtenue dans notre étude est significativement plus étroite que celle mesurée par Siegmann *et al.* [62] et en excellent accord avec leurs prédictions théoriques (cf. figure 4.9).

Il est à noter que cette suspicion (forte) de fragmentation concertée est soutenue par des représentations de Newton telles que présentées chapitre 1 dans le cas d'une autre molécule triatomique (CO_2) [7].

La fragmentation peut être ici considérée comme concertée (les deux liaisons O-H sont rompues simultanément). Il n'est pas nécessaire d'invoquer un écart même mineur à ce type de fragmentation, la largeur expérimentale de notre distribution pouvant être entièrement expliquée par la contribution des premiers états excités.

La distribution de l'angle θ est très fortement corrélée à l'angle de liaison de la molécule ($104,5^\circ$ pour H_2O neutre dans l'état fondamental). Nos résultats expérimentaux (cf. figure 4.8) conduisent à une distribution piquée aux alentours de cet angle d'équilibre s'étendant de 80° à 160° environ. Ces valeurs sont très proches des bornes de 92° et 142° données pour la position des valeurs les plus probables de θ provenant de chacun des 9 états pris en compte dans le calcul MCSCF.

4.2.2 Fragmentation de H_2O^{4+}

Nous ne nous attarderons pas ici sur les conclusions issues des résultats concernant la dynamique de la fragmentation de l'ion H_2O^{4+} conduisant dans 100 % des cas à $H^+ + H^+ + O^{2+}$. Les conclusions sont identiques à celles tirées dans le cas de l'ion H_2O^{3+} .

Une comparaison des KER obtenus avec ceux publiés par Siegmann *et al.* [62] ainsi que leur calcul MCSCF est présentée figure 4.11.

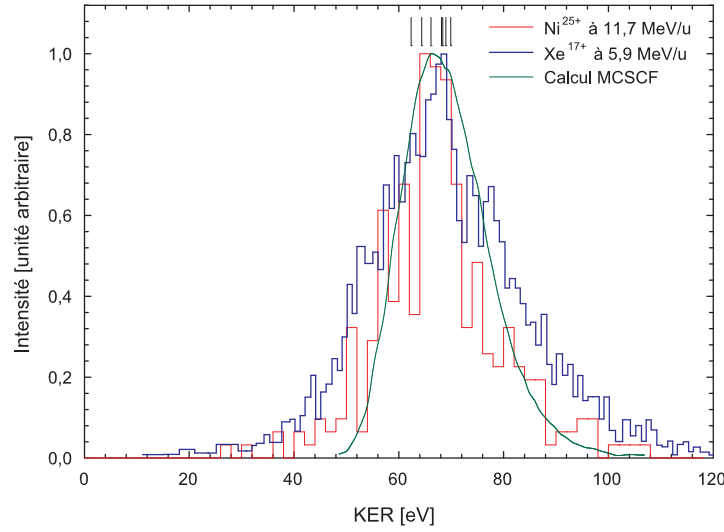


FIG. 4.11 – Comparaison des distributions de KER obtenues avec des ions Ni^{25+} à 11,7 MeV/A, Xe^{17+} à 5,9 MeV/A sur H_2O et le calcul MCSCF (incluant les 9 premiers états excités) dans le cas de la voie de dissociation $H_2O^{4+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^{2+}$.

De nouveau les auteurs ont considéré les 9 premiers états excités de cet ion moléculaire. Cet ion conduit à une configuration $1s^2 2s^2 2p^2$ de l'ion O^{2+} produit, pouvant se trouver dans les états 3P , 1D et 1S , avec :

- $2p^3 \ ^3P$: 3B_1 , 3A_2 , 3B_2
- $2p^3 \ ^1D$: 1A_1 , 1B_1 , 1A_2 , 1A_1 , 1B_2
- $2p^3 \ ^1S$: 1A_1

L'excellent accord obtenu entre nos résultats et les calculs MCSCF contredit la conclusion des ces auteurs selon laquelle la population d'états plus excités non-pris en compte dans leur calcul contribuent à un élargissement de la distribution expérimentale.

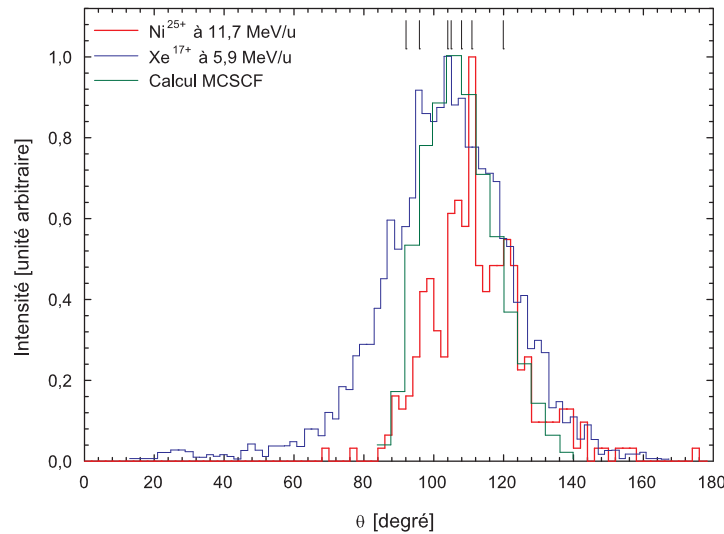


FIG. 4.12 – Comparaison des distributions de l'angle θ obtenues avec des ions Ni^{25+} à 11,7 MeV/A, Xe^{17+} à 5,9 MeV/A sur H_2O et le calcul MCSCF (incluant les 9 premiers états excités) dans le cas de la voie de dissociation $H_2O^{4+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^{2+}$.

Ces résultats sont confirmés figure 4.12 et 4.13 concernant les distributions angulaires de θ et de χ .

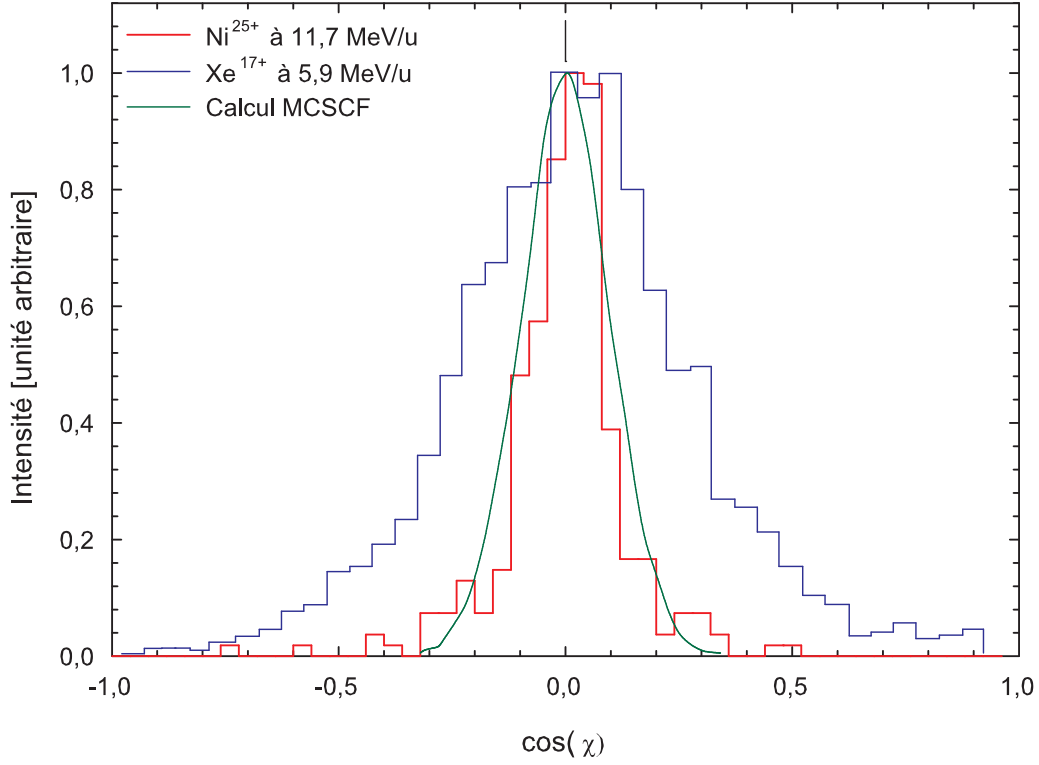


FIG. 4.13 – Comparaison des distributions du cosinus de l'angle χ obtenues avec des ions Ni^{25+} à 11,7 MeV/A, Xe^{17+} à 5,9 MeV/A et le calcul MCSCF (incluant les 9 premiers états excités) dans le cas de la voie de dissociation $H_2O^{4+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^{2+}$.

4.2.3 Fragmentation de H_2O^{2+}

4.2.3.1 Dissociation partielle vers $H^+ + OH^+$

La distribution d'énergie de chacun des 2 fragments de cette voie à 2 corps ainsi que le KER total sont présentés figure 4.14. Comme dans le cas des voies précédentes, la plus grande part de l'énergie cinétique est emportée par les protons.

Notons à ce stade que ceci n'est pas surprenant si l'on suit le raisonnement suivant :

- la quantité de mouvement étant conservée, la norme des vecteurs quantités de mouvement des deux fragments est égale : $p_{H^+} + p_{OH^+} = \vec{0}$;
- le KER est égal à la somme de l'énergie cinétique des fragments :

$$KER = E_{H^+} + E_{OH^+} = \frac{p_{H^+}^2}{2m_H} + \frac{p_{OH^+}^2}{2m_{OH}} \quad (4.10)$$

Ainsi :

$$E_{H^+} = \frac{m_{OH}}{m_H + m_{OH}} \cdot KER = 0,94 \, KER \quad (4.11)$$

et

$$E_{OH^+} = \frac{m_H}{m_H + m_{OH}} \cdot KER = 0,06 \text{ } KER \quad (4.12)$$

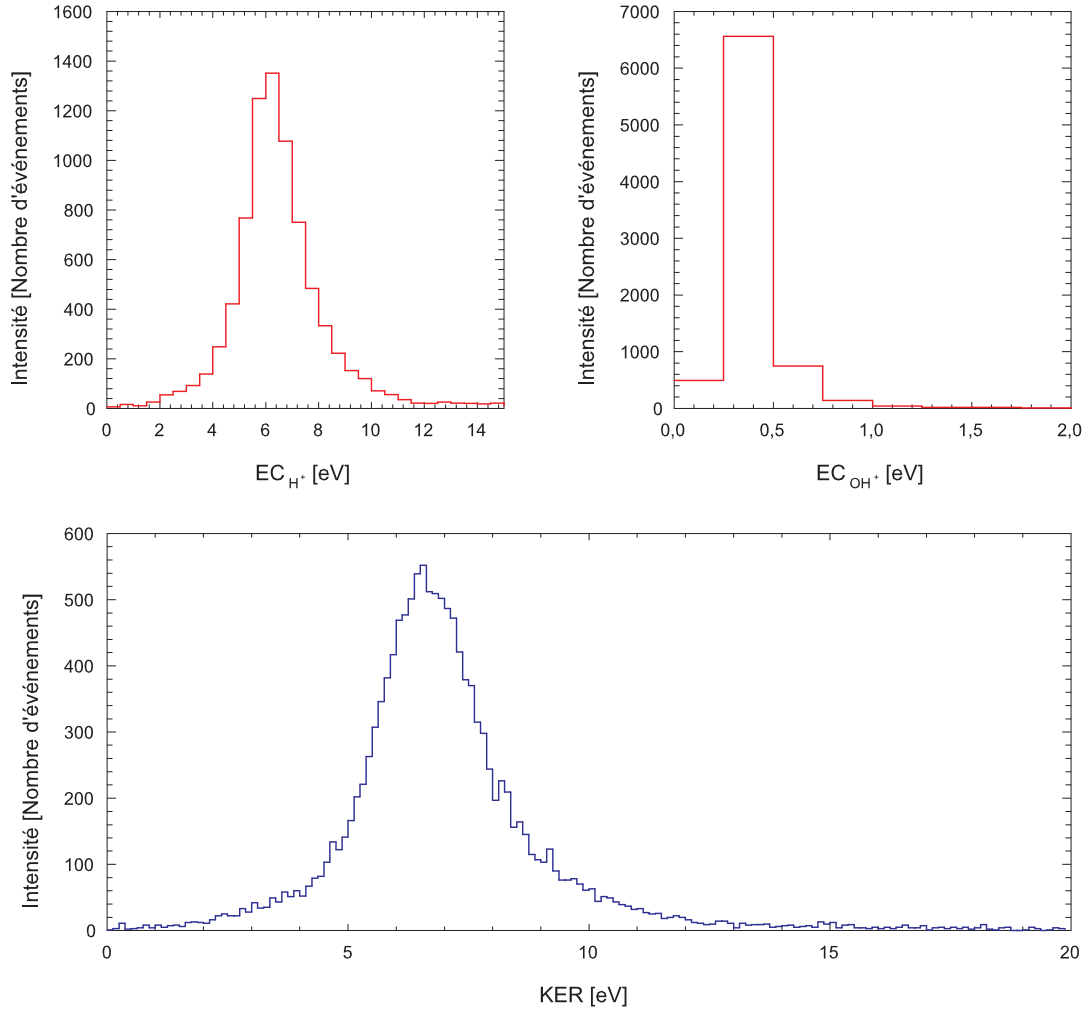


FIG. 4.14 – Distribution d'énergie cinétique des fragments H^+ et OH^+ et KER de la voie de dissociation $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$

La valeur des énergies les plus probables mesurées dans le cas de cette voie de fragmentation est bien trouvée dans ce rapport théorique (cf. figure 4.14).

Le KER total a une valeur la plus probable aux alentours de 6,5 eV, proche de celle donnée par Siegmann *et al.* [62]. Il est à noter que cette valeur est très éloignée de celle prédite par un simple calcul de répulsion coulombienne entre deux charges ponctuelles, qui conduit à une valeur comprise entre 9,5 eV et 15 eV selon l'endroit où l'on choisit de localiser la charge sur le fragment OH^+ .

La largeur de la distribution est, encore une fois trouvée plus étroite que dans le cas de Siegmann *et al.* (2001).

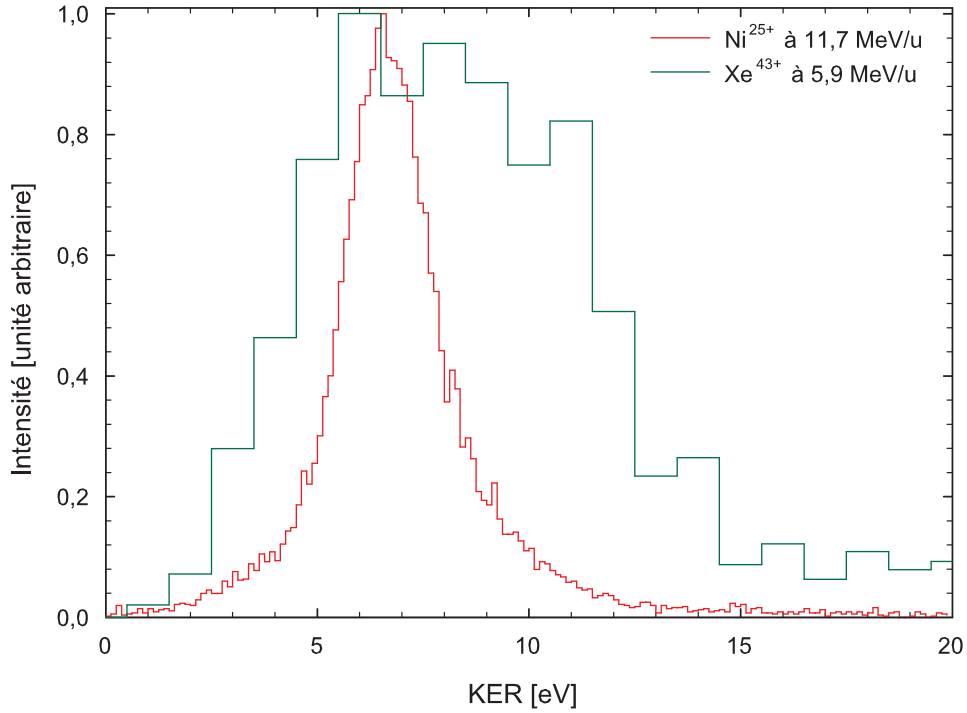


FIG. 4.15 – Comparaison des distributions de KER obtenues avec des ions Ni^{25+} à 11,7 MeV/A et Xe^{43+} à 5,9 MeV/A sur H_2O dans le cas de la voie de dissociation $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$.

Une comparaison de nos résultats est ici également possible avec les résultats récemment publiés avec des ions d'énergie basse à moyenne (H^+ , He^+ et He^{2+} à 6 et 23 keV) [58]. Dans cette étude, les auteurs utilisent la technique de temps de vol en coïncidence (entre les deux premiers fragments) dont nous avons vu qu'elle conduisait généralement à des valeurs moyennes en bon accord avec les résultats issus de techniques d'imagerie avec une dégradation de la résolution conduisant à des distributions d'énergie (ou d'angle) élargies. Bien entendu, ni les fragments neutres, ni deux protons arrivant dans des temps très proches ne sont détectés. La voie de fragmentation à 2 corps $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$ fournit cependant un excellent sujet d'étude dès lors que la détection peut clairement être 'complète' (même si dans les conditions expérimentales utilisées, l'angle solide de collection reste petit).

Contrairement au cas des ions à haute énergie, Alvarado *et al.* montrent une forte variation des KER à basse énergie suivant la charge du projectile. La valeur du KER la plus probable est trouvée proche de 3,6 à 4,0 eV dans le cas des projectiles monochargés (H^+ et He^+ de 6 et 23 keV), alors qu'elle atteint 5,7 à 6,8 eV dans le cas des projectiles He^{2+} de 23 keV et 6 keV respectivement (*i.e.* des valeurs proches de celles obtenues avec des ions multichargés de haute énergie).

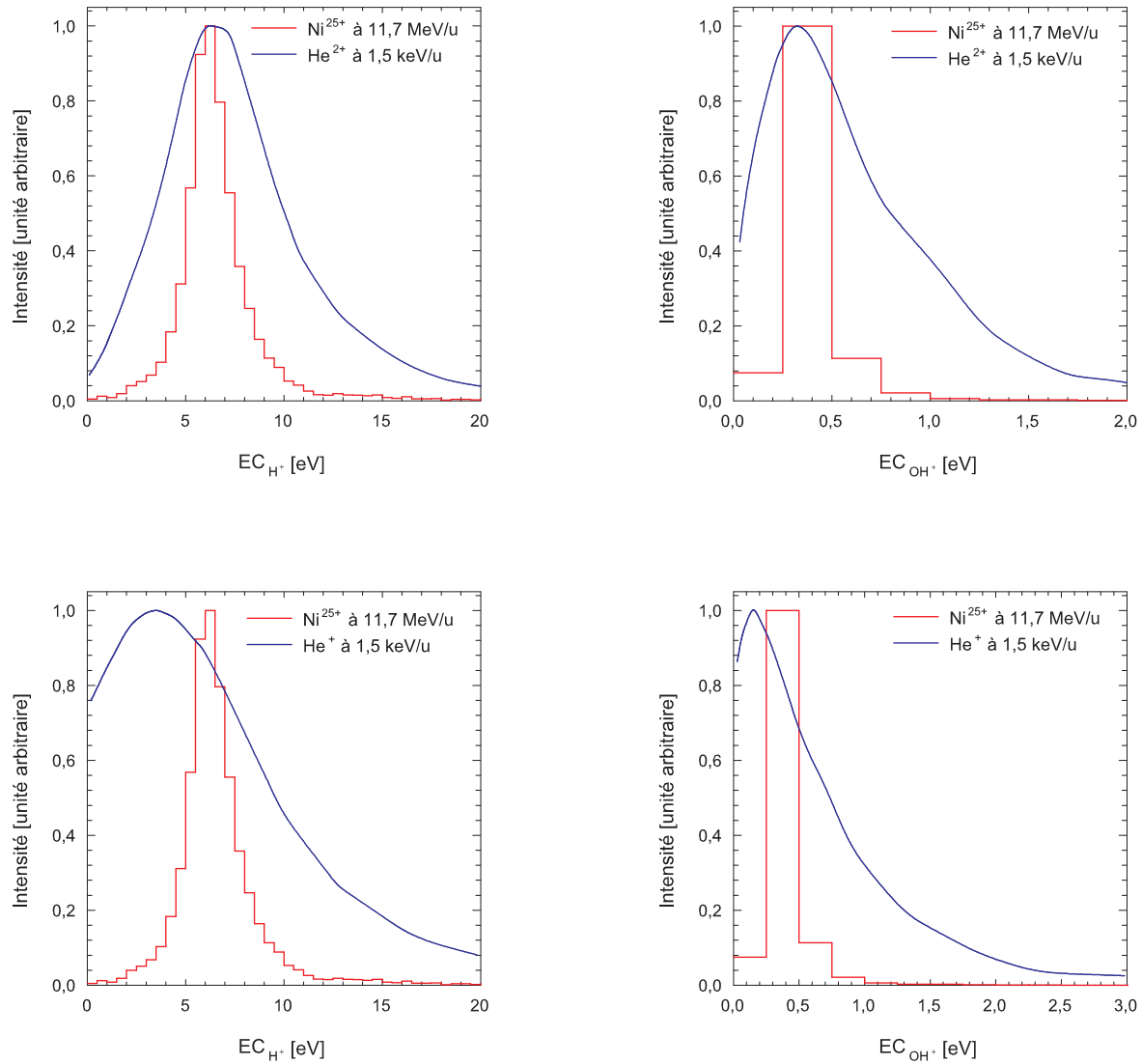


FIG. 4.16 – Comparaison des distributions d'énergie cinétique des fragments H^+ et OH^+ obtenues avec des ions Ni^{25+} à 11,7 MeV/A, He^+ et He^{2+} à 6 keV sur H_2O pour la voie de dissociation $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$.

Cette dernière configuration (proche de nos résultats) est attribuée par les auteurs à la perte de deux électrons par la molécule par un processus de double capture électronique. Le temps caractéristique d'interaction entre le projectile He^{2+} et la molécule est considéré comme étant toujours suffisamment court pour pouvoir supposer une transition de type Franck-Condon de l'état fondamental de H_2O jusqu'à un état du dication H_2O^{2+} (c'est à dire une transition verticale avec un ion H_2O^{2+} dans une géométrie 'pliée' C_{2v}). La figure 4.17 (tirée de Alvarado *et al.* [58]) donne les énergies d'ionisation des premiers états excités de H_2O^{2+} par rapport à l'état fondamental de H_2O . Les produits de la dissociation de ces états dissociatifs sont H^+ et OH^+ , ce dernier se trouvant dans l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$ et dans l'état excité $^1\Delta$.

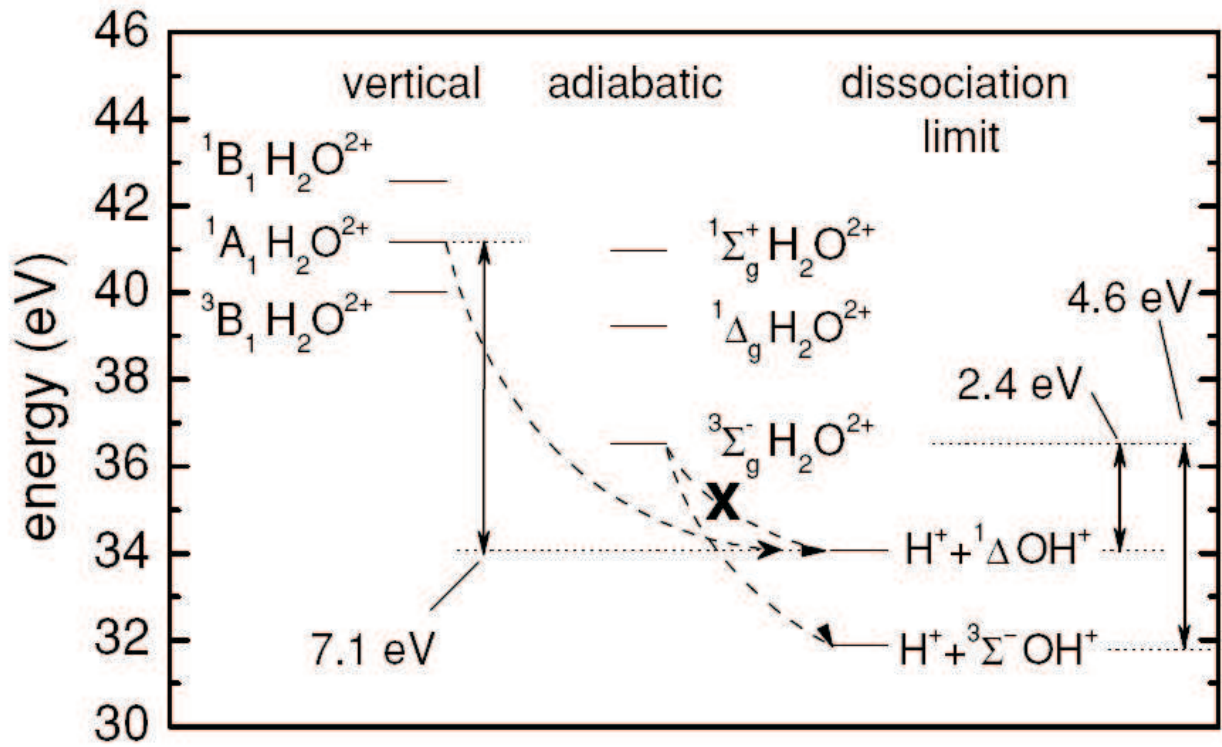


FIG. 4.17 – Niveaux d'énergie de double ionisation de H_2O : transitions verticales et adiabatiques. Les niveaux d'énergies des fragments H^+ et OH^+ sont reportés par rapport au niveau fondamental de H_2O . Les énergies des transitions verticales sont données par van Huis *et al.* [86], elles représentent une limite haute pour les données obtenues par différentes techniques expérimentales. Seule l'énergie du niveau $^3\Sigma_g^-$ provient de données expérimentales. Les limites de dissociation sont issues de données expérimentales [109] (énergie de dissociation $H-OH$ et énergie d'ionisation de OH) et [110] (décalage d'énergie entre les niveaux $^1\Delta$ et $^3\Sigma^-$ de OH^+).

Pour des raisons de règle de sélection relatives au spin, l'état 3B_1 de H_2O^{2+} ne peut se désexciter que vers l'état $^3\Sigma_g^-$ de OH^+ . Cette dissociation conduirait à un KER de 8 eV qui excéderait clairement les valeurs mesurées par Alvarado *et al.* [58], Siegmann *et al.* [62] mais aussi dans notre étude. En revanche, la dissociation depuis l'état 1A de H_2O^{2+} vers $H^+ + ^1\Delta OH^+$ conduit à un KER proche de 7 eV proche des observations expérimentales. Évidemment, particulièrement dans le cas d'ions projectiles multichargés de haute vitesse, des états plus excités de H_2O^{2+} pouvant conduire à la population d'états encore plus excités du fragment OH^+ . La déconvolution de ces distributions n'est ni simple ni unique. Des calculs complets incluant un grand nombre de surfaces de potentiel seraient nécessaires pour une compréhension encore plus approfondie du rôle des états excités.

Notons que nous n'observons dans nos études qu'une contribution marginale de KER entre 3,0 et 4,5 eV trouvée dominante dans les études menées avec des ions de basse énergie [58] ou dans des cas de photofragmentation [84] pour lesquelles ces deux contributions sont apparentes. Celles-ci sont attribuées à une double ionisation 'adiabatique' vers l'état

$^3\Sigma_g^-$ de H_2O^{2+} dans une géométrie linéaire ($D_{\infty h}$) qui dissocie vers $H^+ + ^3\Sigma^-OH^+$ ou $^1\Delta OH^+$ donnant lieu à des KER estimés à 2,4 eV et 4,6 eV respectivement. Alvarado *et al.* attribuent leurs observations à un tel processus. Le scénario proposé consiste en l'éjection d'un électron de coeur de H_2O suivi d'un effet Auger. Cet effet Auger a lieu sur des temps proches de celui du réarrangement moléculaire qui pourrait expliquer la nature apparemment adiabatique de ce processus ionisant.

4.2.3.2 Atomisation vers $H^+ + O^+ + H$

La mesure de l'énergie de la voie $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + O^+ + H$ nécessite de nouveau un travail en anticoincidence. La distribution totale présentée figure 4.18 somme la contribution des voies $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + O^+ + H$ et $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$. Par conséquent, les différents spectres ainsi générés vont contenir ces deux voies de dissociation.

Si l'on superpose la distribution de KER de la voie de triple ionisation (voir figure 4.18) sur la distribution de KER obtenue par conservation de la quantité de mouvement, nous pouvons clairement identifier la distribution de la voie ici considérée. La soustraction de ces deux distributions est présentée figure 4.19.

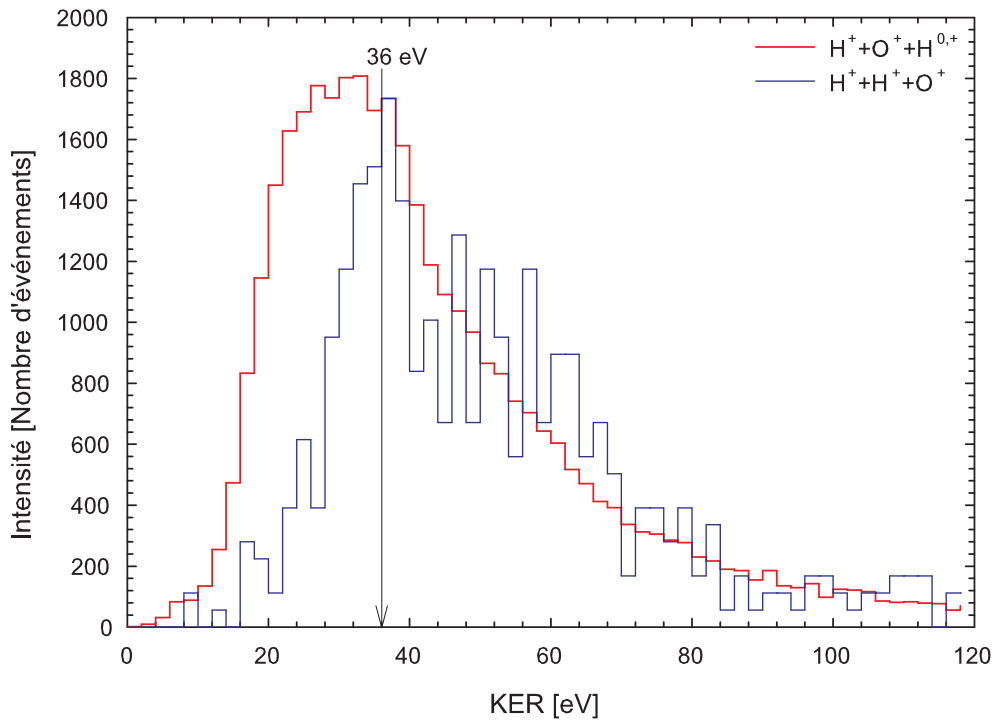


FIG. 4.18 – Superposition des distribution de KER de $H^+ + O^+$ et $H^+ + O^+ + H$. La contribution de la voie $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + O^+ + H$ domine clairement pour des KER inférieurs à 36 eV

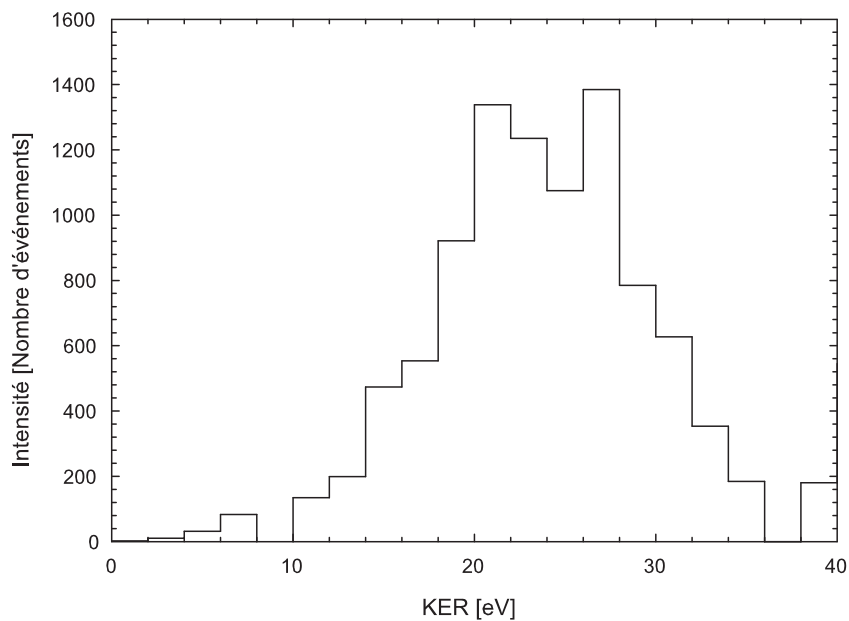


FIG. 4.19 – *Distribution du KER de la voie $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + O^+ + H$ obtenue par soustraction des courbes présentées figure 4.18.*

Nous obtenons ici une distribution d'énergie relativement large (16 eV de largeur totale

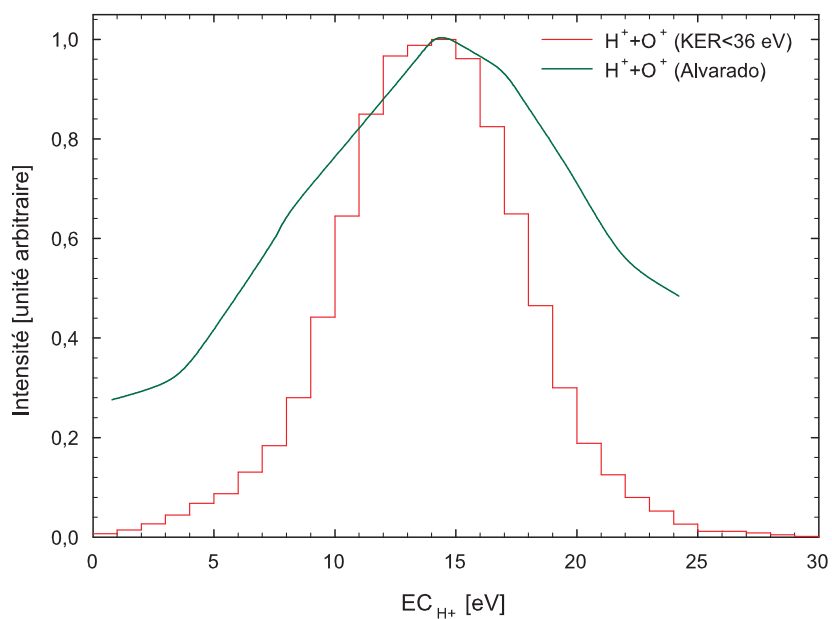


FIG. 4.20 – *Comparaison de la distribution d'énergie cinétique du fragments H^+ obtenus avec Ni^{25+} à 11,7 MeV/A et He^{2+} à 6 keV*

Pour déterminer les distributions angulaires θ et χ , nous avons procédé à une coupe en

énergie. On constate en effet que pour une énergie inférieure à 36 eV, c'est la voie de double ionisation qui est dominante par rapport à la voie de triple ionisation dans les spectres d'anticoïncidence totale. Nous avons donc tracé figures 4.21 et 4.23 respectivement les distributions d'angle θ et de $\cos \chi$ en ne sélectionnant que les événements d'énergie totale inférieure à 36 eV. Cette coupe ne permet pas une sélection franche entre les deux voies mais permettra de regarder les grandes tendances séparant les comportements associés à ces deux voies.

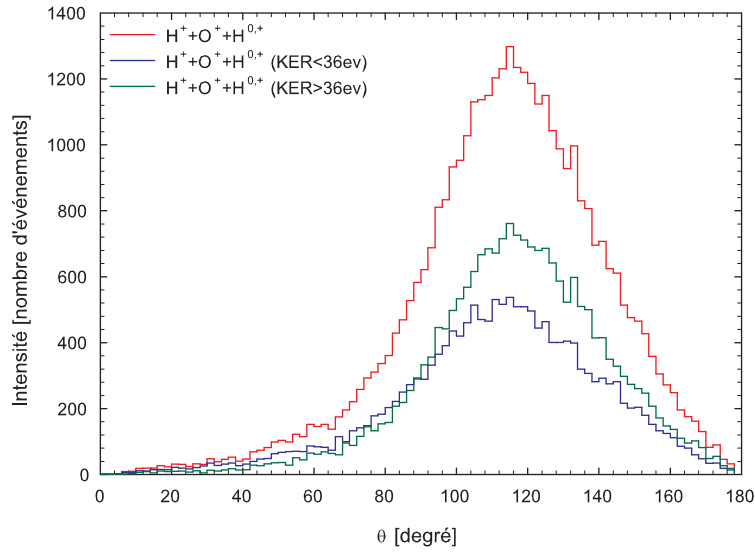


FIG. 4.21 – Distribution d'angle θ mesurée pour une anticoïncidence $H^+ + O^+$. A la distribution totale, on superpose les distributions correspondant à un KER inférieur à 36 eV et à un KER supérieur à 36 eV

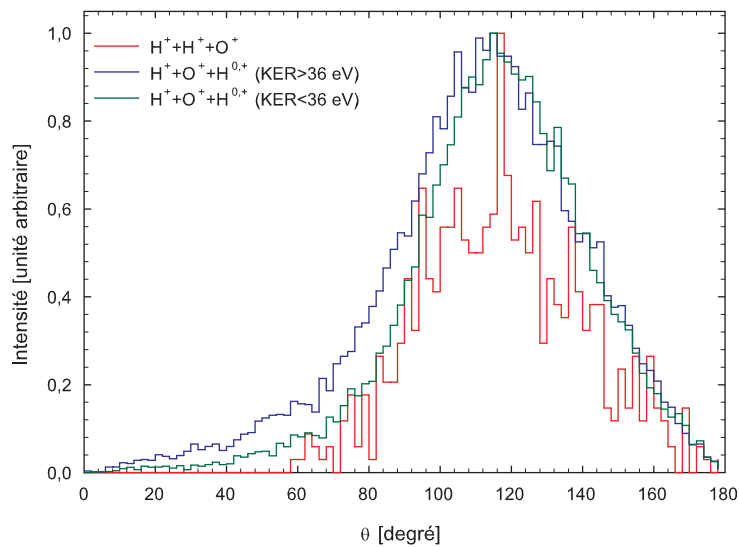


FIG. 4.22 – Superposition de l'angle θ conditionné par un KER inférieur à 36 eV et un KER supérieur à 36 eV avec la voie $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$

On constate alors que l'angle de la voie $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + O^+ + H$ est sensiblement

identique à celui de la voie $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$ et proche 110° - 120° .

La même coupe en énergie a été réalisée sur l'angle χ , on constate cette fois-ci que deux distributions distinctes apparaissent, une centrée sur -0,1 qui correspond aux valeurs de $KER < 36$ eV et l'autre sur 0,5 qui correspond aux $KER > 36$ eV, révélant ainsi deux comportements différents selon la voie de fragmentation.

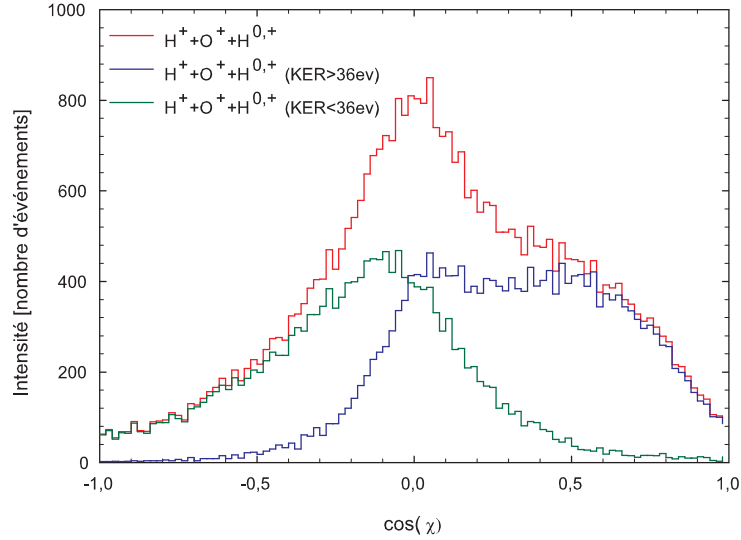


FIG. 4.23 – Distribution du cosinus de l'angle χ mesurée pour une anticoincidence $H^+ + O^+$. A la distribution totale, on superpose les distributions correspondant à un KER inférieur à 36 eV et à un KER supérieur à 36 eV

Si l'on superpose la distribution obtenue pour $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$ calculée dans le repère du laboratoire, on constate que celle qui à un $KER > 36$ eV est en bon accord avec la voie de triple ionisation.

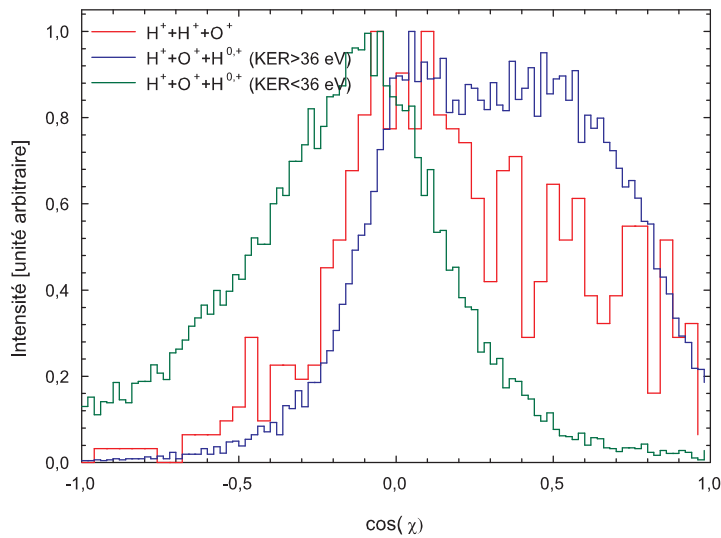


FIG. 4.24 – Superposition du cosinus de l'angle χ conditionné par un KER inférieur à 36 eV et un KER supérieur à 36 eV avec la voie $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$

Il est cependant très difficile de déduire de cette simple mesure un comportement qualitatif de la nature séquentielle ou concertée de la rupture des liaisons. La coupe à 36 eV ne permet en effet pas une sélection parfaite entre les deux voies se mélangeant, et les distributions en $\cos(\chi)$ déduites s'avèrent extrêmement sensibles au seuil en énergie choisi pour isoler les deux voies.

4.2.4 Atomisation vers $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + H^+ + O$

Rappelons que cette voie de dissociation est intéressante à plus d'un titre. C'est tout d'abord la voie majoritaire de dissociation suivant un processus de double ionisation (le rapport de branchement a été mesuré à 53 %). Elle conduit de plus à la production d'oxygène atomique et participe possiblement à ce titre à la formation du radical HO_2 dans la radiolyse de l'eau liquide.

En procédant toujours en anticoincidence et en se basant sur la molécule HOD de manière à éviter le problème de temps mort de détection entre les deux protons, nous obtenons la distribution d'énergie présentée figure 4.25.

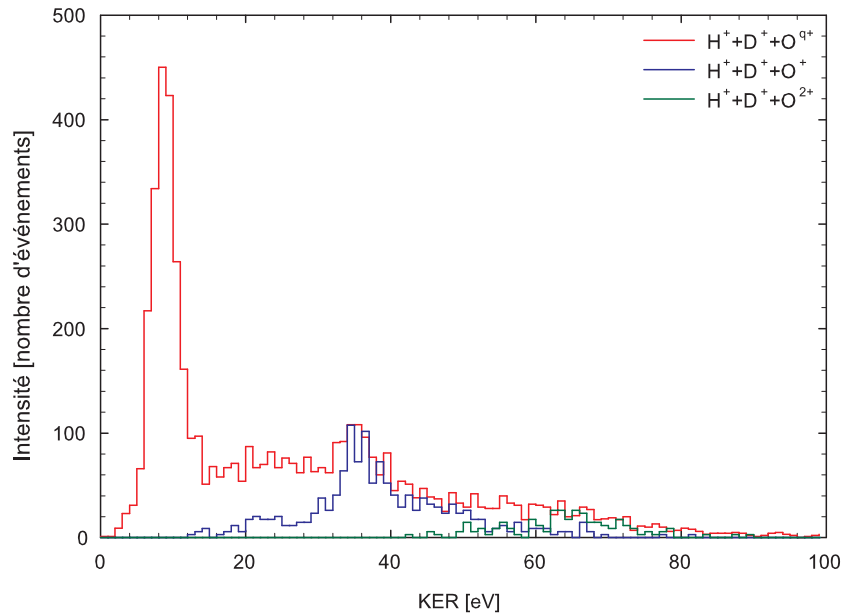


FIG. 4.25 – Déconvolution du KER mesuré pour une anticoincidence $H^+ + D^+$. Sur la distribution totale, on superpose les distributions correspondant aux voies $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^+$ et $H_2O^{4+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^{2+}$.

Le troisième fragment est dans ce cas nécessairement un oxygène, chargé ou non. Nous avons donc reporté figure 4.25 les distributions de KER mesurées dans le cas de la triple et de la quadruple ionisation. Nous pouvons voir que lorsque l'état de charge de l'oxygène augmente, la distribution se déplace vers les hautes énergies. La distribution d'énergie de la voie $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + H^+ + O$ se déduit donc après soustraction de la contribution des

autres voies. Le résultat de cette soustraction est présenté figure 4.26.

Notons que cette distribution contient la réponse à la question de savoir si l'oxygène atomique est produit dans l'état fondamental (le plus réactif) ou dans un des premiers états excités. La déconvolution de cette distribution nécessiterait cependant la connaissance des surfaces de potentiel des états excités du dication H_2O^{2+} que nous ne connaissons pas de façon détaillée. Néanmoins, nous verrons dans un prochain paragraphe qu'une large proportion de l'oxygène produit doit se trouver dans un état excité (nous y reviendrons dans le paragraphe 4.3.2).

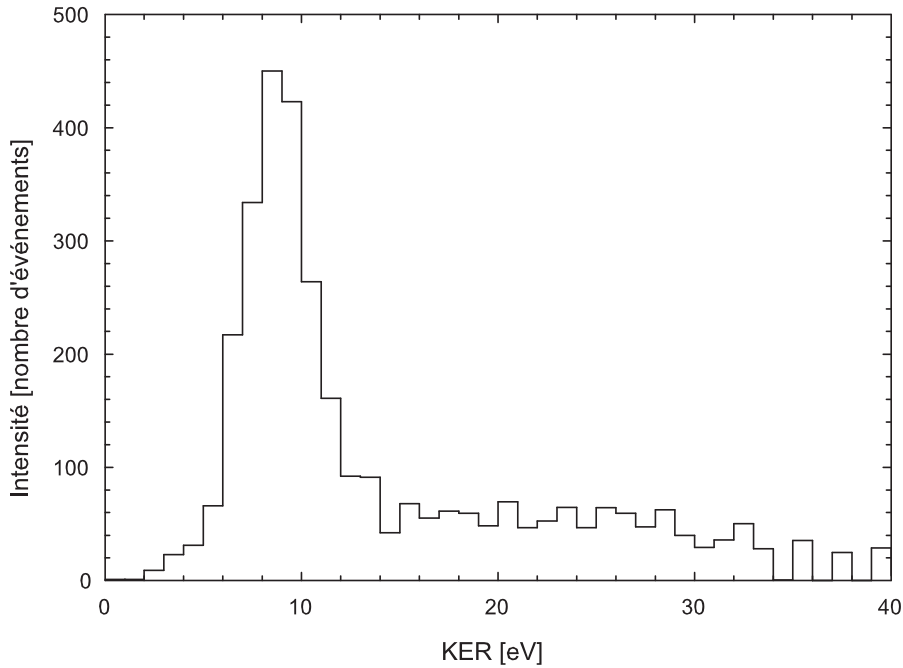


FIG. 4.26 – Distribution de KER de la voie $HOD^{2+} \rightarrow H^+ + D^+ + O$ obtenue après soustraction des KER des voies $HOD^{3+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^+$ et $HOD^{4+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^{2+}$ au KER d'une anticoincidence $H^+ + D^+$.

Notons que la distribution de KER de $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + H^+ + O^+$ que l'on utilise ici est celle calculée dans le repère du laboratoire et non celle calculée dans le repère de la molécule puisque la distribution recalculée par conservation de la quantité de mouvement s'effectue uniquement dans le repère du laboratoire. Cela a une tendance à élargir le spectre vers les hautes énergies.

Pour déterminer les distributions angulaires en θ et χ , nous avons ici procédé à une coupe en énergie à la valeur de 12 eV en dessous de laquelle la double ionisation domine. Le comportement observé figures 4.27 et 4.28 montre cette fois que la valeur de θ est très sensible à la voie dominante. La production de la voie $H^+ + H^+ + O$ est de toute évidence associée à l'ouverture de l'angle de liaison de la molécule (valeur la plus probable de 130°) alors que la triple ionisation conduit à une valeur proche de l'angle d'équilibre de la molécule neutre dans son état fondamental.

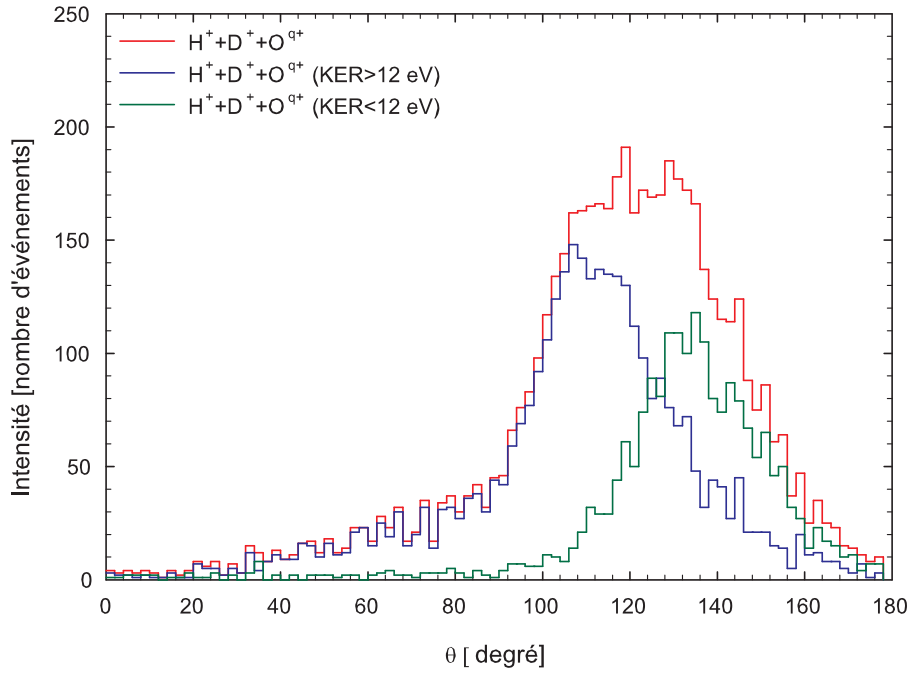


FIG. 4.27 – Distribution de l'angle θ mesurée pour une anticoincidence $H^+ + D^+$. A la distribution totale, on superpose les distributions correspondant à un KER inférieur à 12 eV et à un KER supérieur à 12 eV.

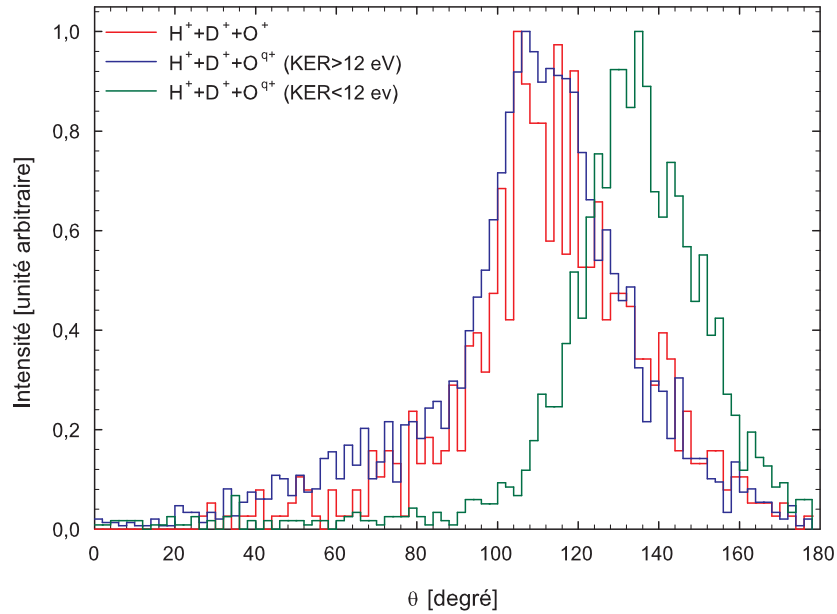


FIG. 4.28 – Superposition de l'angle θ conditionné par un KER inférieur à 12 eV et un KER supérieur à 12 eV avec la voie $HOD^{3+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^+$

De la même façon, les distributions de $\cos(\chi)$ (cf. figure 4.29 et 4.30) sont très différentes selon la voie majoritaire sélectionnée par la coupe en énergie. La fragmentation en

3 corps conduisant à $H^+ + H^+ + O$ exhibe un comportement fortement séquentiel caractérisée par une distribution d'angle χ quasiment uniforme. D'autres types de représentation conduisent à la conclusion que cette voie de fragmentation se produit en deux étapes avec $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+ \rightarrow H^+ + H^+ + O$.

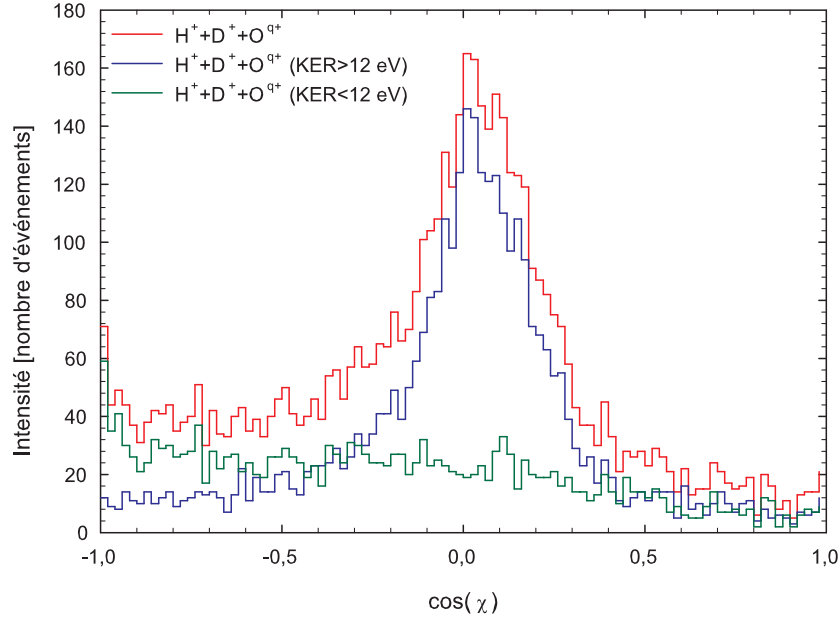


FIG. 4.29 – Déconvolution du cosinus de l'angle χ mesuré pour une anticoincidence $H^+ + D^+$. A la distribution totale, on superpose les distributions correspondant à un KER inférieur à 12 eV et à un KER supérieur à 12 eV

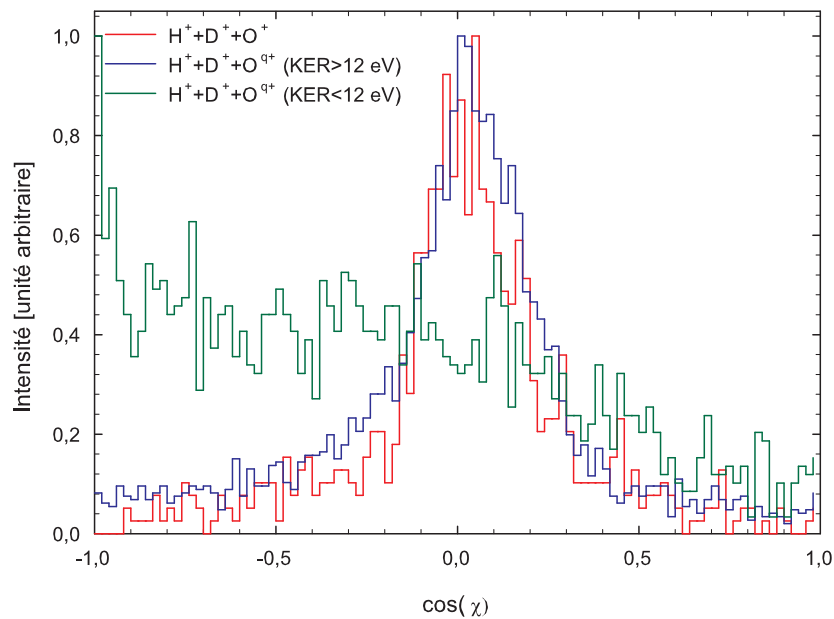


FIG. 4.30 – Superposition du cosinus de l'angle χ conditionné par un KER inférieur à 12 eV et un KER supérieur à 12 eV avec la voie $HOD^{3+} \rightarrow H^+ + D^+ + O^+$

4.3 Effet isotopique

4.3.1 Observations expérimentales

L'étude de la sélectivité de la rupture de liaisons chimiques constitue actuellement un sujet d'intense activité, particulièrement dans le cas de la molécule HOD par divers types de rayonnement [82, 111, 112]. Cette molécule constitue en effet un prototype pour mener ces études, le rapport de masse entre les deux isotopes magnifiant l'effet (cf. chapitre 1). Nous nous concentrerons dans cette analyse au cas de la molécule doublement ionisée en comparant le rapport de branchement entre les voies finales $H^+ + OD^+$ et $D^+ + OH^+$ [113]. Cet état de charge est le seul pour lequel la détection peut être complète (pas de fragment neutre pour la dissociation vers $H^+ + OD^+$ et $D^+ + OH^+$). Une utilisation des techniques d'imagerie permet également d'avoir un accès à haute résolution des distributions d'énergie cinétique des fragments pour chacune de ces deux voies. Une comparaison entre ces voies de dissociation partielle et la complète atomisation de la molécule dont nous avons parlé dans le paragraphe relatif aux rapports de branchement nous permettra d'étudier la contribution des états excités du dication peuplés avant fragmentation.

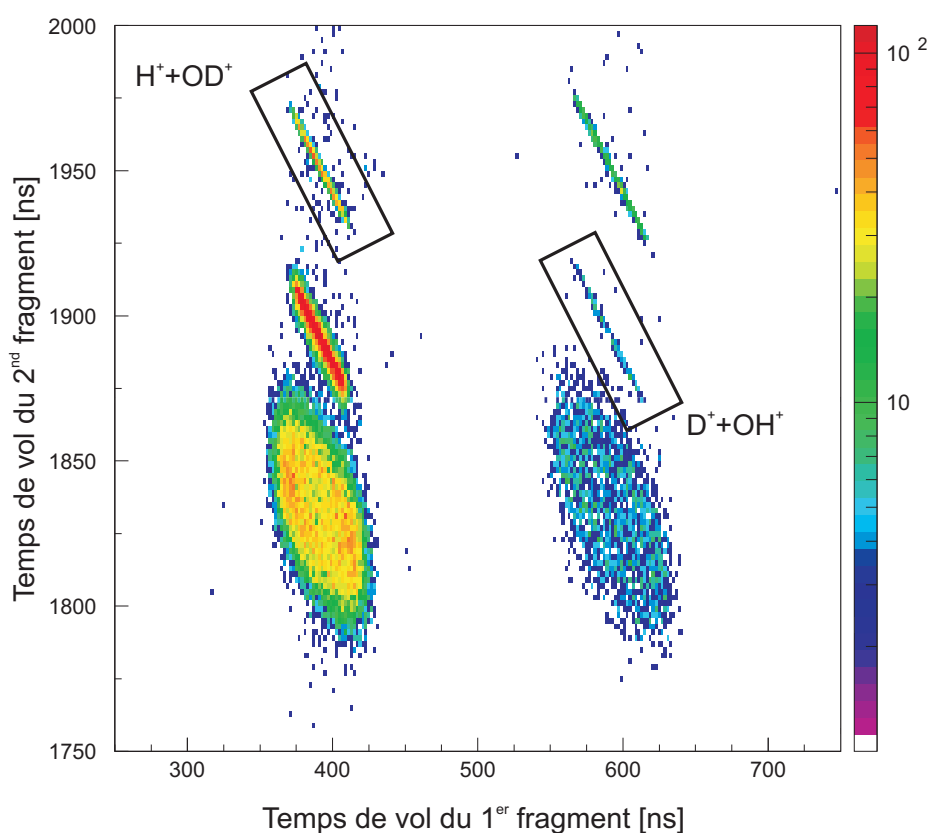


FIG. 4.31 – Carte de temps de vol du second fragment en fonction du temps de vol du premier fragment. Les voies de dissociation en deux corps du dication sont entourées par des rectangles. On constate que l'intensité de la voie $H^+ + OD^+$ est plus importante que la voie $D^+ + OH^+$.

En ce qui concerne les voies à deux corps, il est clair qu'en regardant la carte de coïncidence (figure 4.31) des temps de vol, la voie conduisant à $H^+ + OD^+$ est plus importante que la voie conduisant à $D^+ + OH^+$.

En normalisant arbitrairement à 1 la voie de dissociation de plus faible intensité ($D^+ + OH^+$), nous obtenons une proportion de 6,5 pour la voie majoritaire à deux corps ($H^+ + OD^+$) et de 15,4 pour l'atomisation de la molécule vers $H^+ + D^+ + O$ (cf. tableau 4.4). Une simple comparaison de l'intensité des voies à 2 corps peut être réalisée (cf. figure 4.31).

Voie de dissociation	Proportion de la voie
$HOD^{2+} \rightarrow H^+ + OD^+$	$6,5 \pm 0,5$
$HOD^{2+} \rightarrow D^+ + OH^+$	1
$HOD^{2+} \rightarrow H^+ + D^+ + O$	$15,4 \pm 0,4$

TAB. 4.4 – *Rapport de branchement expérimental trouvé lors de la collision Ni^{25+} à 11,7 MeV/A sur HOD.*

Notons que l'intensité de la voie à 3 corps est évidemment plus difficile à estimer sur cette représentation bidimensionnelle. Comparant les voies de fragmentation à 2 corps, la rupture de la liaison $O - H$ est donc trouvée 6,5 ($\pm 0,5$) fois plus probable que celle de la liaison $O - D$.

Ce résultat est donc proche du rapport de 5 reporté par Richardson *et al.* [84] dans les conditions expérimentales reportées chapitre 1 (temps de vol en coïncidence, petit angle solide de collection) pour la fragmentation du dication induite par la lumière d'une lampe $HeII$.

Les distributions de KER expérimentalement mesurées sont présentées sur la figure 4.32 pour les voies de fragmentation suivantes :

$$H^+ + OD^+ \quad (4.13)$$

$$HOD^{2+} \rightarrow D^+ + OH^+ \quad (4.14)$$

$$H^+ + D^+ + O \quad (4.15)$$

Nous pouvons donc noter une grande différence en énergie entre les voies de dissociation à deux corps et les voies de dissociation à trois corps. Le fait que l'atomisation totale de la molécule donne une valeur plus élevée de la valeur moyenne du KER que les voies de dissociation partielles indique d'ores et déjà que la dissociation à trois corps se produit principalement par l'intermédiaire du peuplement d'états répulsifs excités du dication (c'est à dire avec des transitions d'énergies verticales plus élevées que les états menant à la fragmentation à deux corps). Cependant (nous l'avons déjà évoqué), il nous est ici

possible d'avoir également un accès direct à la valeur de l'énergie cinétique des fragments.

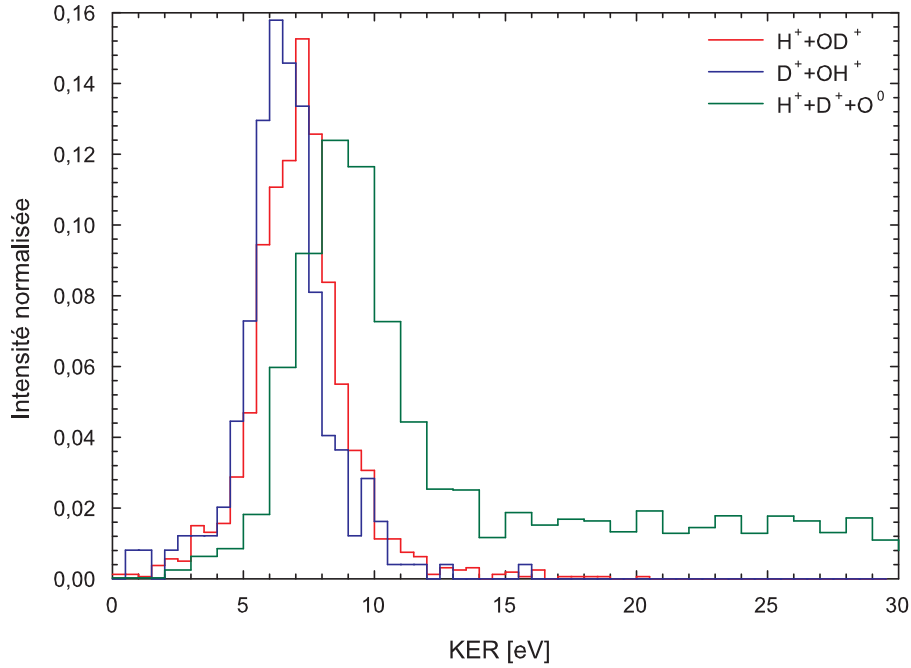


FIG. 4.32 – Distribution d'énergie de KER expérimental mesuré pour les voies $\text{HOD}^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OD}^+$, $\text{HOD}^{2+} \rightarrow \text{D}^+ + \text{OH}^+$ et $\text{HOD}^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{D}^+ + \text{O}^0$. L'intensité est normalisée sur la surface de ces voies.

Pour les voies à deux corps, nos mesures sont en accord global avec les résultats publiés par Siegmann *et al.* [62] concernant la voie de fragmentation $\text{H}_2\text{O}^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^+$ dans le cas d'ion Xe^{17+} de 5,9 MeV/A. Ils ont mesuré une distribution centrée autour de 6,5 eV, loin au-dessous d'une prévision peu réaliste du modèle de l'explosion coulombienne [5,12]. Une comparaison de la valeur moyenne de l'énergie cinétique des fragments entre les deux voies à deux corps montre une différence de 1 eV. La valeur moyenne est mesurée à 6 eV pour la voie $\text{D}^+ + \text{OH}^+$ et à 7 eV pour $\text{H}^+ + \text{OD}^+$.

Nous reviendrons dans la suite de ce paragraphe sur les raisons possibles de cette différence.

4.3.2 Modèle descriptif

Afin d'analyser l'ensemble de ces résultats expérimentaux, il est instructif de simuler la dynamique des fragments sur la surface d'énergie potentielle des états excités d' H_2O^{2+} . Si l'on dispose d'une paramétrisation d'une surface de potentiel (PES), il est en effet assez facile de simuler la dynamique ionique des trois corps au moyen d'une dynamique classique. Dans ce cas les coordonnées finales de chaque fragment dans l'espace des phases dépendent uniquement de leurs coordonnées initiales.

Pour les projectiles rapides considérés dans ce travail, il est raisonnable de considérer

que la dynamique électronique est beaucoup plus rapide que la dynamique ionique, de sorte que le système subit une transition de type Franck-Condon de l'état fondamental de HOD vers les différents états du dication HOD^{2+} . La température du jet supersonique assure que seul l'état vibrationnel le plus bas d'HOD est initialement peuplé.

Dans la limite de petites amplitudes de vibration, le potentiel de HOD peut être approché par trois oscillateurs harmoniques couplés :

$$V(r_1, r_2, r_3) = \frac{1}{2}k (|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| - r_e)^2 + \frac{1}{2}k (|\vec{r}_3 - \vec{r}_2| - r_e)^2 + \frac{1}{2}k_\alpha (\alpha - \alpha_e)^2 \quad (4.16)$$

où $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ sont les positions respectives de H, O et D, (r_e, α_e) sont les positions d'équilibre et l'angle de la molécule dans l'état fondamental et k and k_α sont les constantes de raideur.

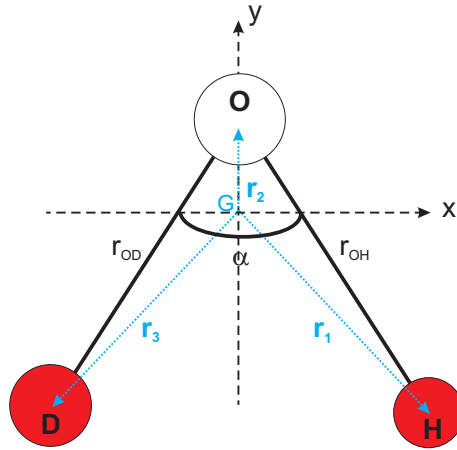


FIG. 4.33 – Définition des positions dans le repère du centre de masse de HOD

De manière équivalente, le potentiel peut être réécrit comme la somme de trois oscillateurs harmoniques découplés :

$$U(Q_1, Q_2, Q_3) = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} \omega_i^2 \vec{Q}_i^2 \quad (4.17)$$

Les vecteurs $(\vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3)$ sont les trois modes propres (le mode de flexion B, le mode d'élongation symétrique SS et le mode d'élongation antisymétrique AS) de la molécule et ω_i est la fréquence propre du $i^{ème}$ mode propre. Les vecteurs propres (Q_i) et les valeurs propres associées ω_i^2 ont été obtenues en diagonalisant la matrice Hessienne :

$$H_{ij}(k, k, k_\alpha) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 V(r_1, r_2, r_3)}{\partial r_i \partial r_j} \quad (4.18)$$

Les constantes de raideur k and k_α de (équation 4.16) ont été choisies de façon à donner la meilleure représentation possible des fréquences propres expérimentales. On peut alors

calculer les masses réduites des modes propres :

$$\mu_1 = \frac{k}{\omega_1^2}, \mu_2 = \frac{k}{\omega_2^2}, \mu_3 = \frac{k_\alpha}{\omega_3^2} \quad (4.19)$$

La fonction propre d'un oscillateur harmonique à une dimension, de fréquence propre ω et de masse réduite μ sont des polynômes d'Hermite, la fonction d'onde de l'état fondamental est une gaussienne :

$$\psi(x) = e^{\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)} \text{ avec } 2\sigma^2 = \frac{\hbar}{\omega\mu} \quad (4.20)$$

La transformation de Wigner \mathcal{F} [114] conduisant à la fonction de distribution dans l'espace des phases de la fonction d'onde est :

$$\mathcal{F}(\psi) = f(x, p)_\omega = \int \frac{dq}{2\pi\hbar} \left\langle r - \frac{q}{2} \mid \Psi \right\rangle \left\langle \Psi \mid r + \frac{q}{2} \right\rangle e^{\frac{3pq}{\hbar}} \quad (4.21)$$

$$= A e^{-\frac{x^2}{\sigma^2}} e^{-\frac{p^2\sigma^2}{\hbar^2}} \quad (4.22)$$

où A est une constante de normalisation. La fonction de distribution dans l'espace des phases de ces trois oscillateurs indépendants représentés par les trois modes normaux calculés précédemment est simplement donnée par :

$$f(x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3)_\omega = \prod_{i=1}^3 A_i e^{-\frac{x_i^2}{\sigma_i^2}} e^{-\frac{p_i^2\sigma_i^2}{\hbar^2}} \quad (4.23)$$

La fonction de distribution (équation 4.23) nous donne la probabilité de trouver HOD dans un état donné de l'espace des phases. Il est intéressant de noter que la transformation de Wigner est bijective, la fonction de distributions dans l'espace des phases f_ω contient la même information que la fonction d'onde $\psi(x)$.

En particulier, l'énergie d'un mode normal est :

$$\frac{1}{2}\hbar\omega_j = \int \left(\frac{p^2}{2\mu_j} + \frac{1}{2}\omega_j^2\mu_j x^2 \right) f_j(xp)_{\omega_j} dx dp \quad (4.24)$$

L'énergie vibrationnelle E est alors :

$$E = \sum_i \frac{1}{2}\hbar\omega_j \quad (4.25)$$

L'ensemble des coordonnées normales initiales est obtenu par un échantillonnage aléatoire de f , duquel les vraies positions et vitesses dans l'espace réel sont déduites. La trajectoire des trois corps est alors calculée sur une PES à trois corps pendant un temps d'évolution de 180 fs. Ce temps correspond approximativement à 20 périodes d'élongation du lien $O-H$, ce qui est assez long pour identifier la voie de dissociation. Une telle simulation

est tout à fait générale. Nous nous sommes cependant limité dans ce travail à l'étude de la dissociation *via* l'état électronique fondamental du dication H_2O^{2+} , c'est à dire X^3B_g . Cet état est en effet le seul pour lequel une paramétrisation complète est aujourd'hui disponible [87]. Nous discuterons ultérieurement du rôle que pourrait jouer les états excités du dication non pris en compte dans cette simulation.

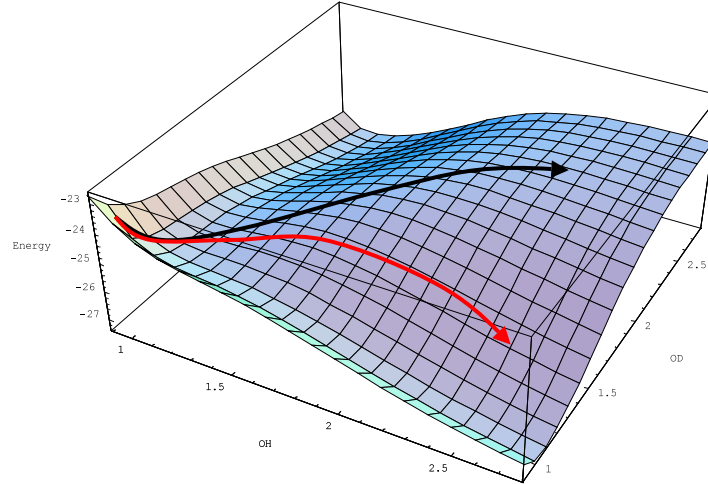


FIG. 4.34 – Surface de potentiel de l'état fondamental X^3B_g de HOD^{2+} . La flèche rouge correspond à la trajectoire d'un atome lors de la dissociation en deux corps. La flèche noire correspond emprunter lors de la dissociation en 3 corps.

Pour calculer la surface de potentiel de cet état fondamental, Buenker *et al.* [87] ont évalué assez de points pour donner une paramétrisation de la surface de potentielle tridimensionnelle, ayant comme limites de dissociation les voies de fragmentation $H^+ + OH^+$ et $2H^+ + O$ et ce pour un large éventail d'angles de flexion (de 70 à 180°). Cette surface possède un point de selle qui sépare le chemin de dissociation des voies à deux et des voies à trois corps. Rappelons qu'une connaissance détaillée des surfaces d'énergie potentiel est cruciale, car Atabek *et al.* [85] ont démontré que l'effet isotopique recherché peut être très sensible à la position de ce point de selle.

Un rapport de 13,2 :1 en faveur de la formation de OD^+ par rapport la formation de OH^+ est prévu par cette simulation, qui prédit donc clairement un fort effet isotopique. Ainsi, le calcul reproduit la rupture préférentielle de la liaison $O - H$ par rapport à la liaison $O - D$ comme expérimentalement observé. La grandeur s'avère toutefois environ deux fois plus élevée que la valeur expérimentale. En fait, il est clair que le rapport de branchement des voies $H^+ + OD^+$ et $D^+ + OH^+$ dépend de la surface d'énergie potentielle considérée. La précision élevée des calculs mis en jeu pour la détermination de cette surface nous permet ici d'avoir une grande confiance quant à la position du point de selle.

Ce premier calcul négligeant la transfert de la quantité de mouvement du projectile à la cible (que nous savons petit par des mesures réalisées dans le cas de collisions ion - atome), nous avons également vérifié l'influence de ce transfert d'impulsion sur le rapport.

En donnant une valeur tout à fait raisonnable d'environ 40 meV à l'impulsion transférée, basée sur la détermination précise de ce transfert d'impulsion dans le cadre des collisions ion-atome [115], nous avons pu constater que le rapport calculé était réduit 13,2 à 12,7. Le transfert d'impulsion ne peut donc pas expliquer l'écart observé entre expérience et simulation.

Voie de dissociation	Proportion de la voie
$HOD^{2+} \rightarrow H^+ + OD^+$	13,2
$HOD^{2+} \rightarrow D^+ + OH^+$	1
$HOD^{2+} \rightarrow H^+ + D^+ + O$	0,5

TAB. 4.5 – *Rapport de branchement théoriques des voies de dissociation de HOD^{2+} dans son état fondamental.*

La différence entre l'expérience et le calcul peut probablement, dans une première étape, être plutôt attribuée au fait que non seulement l'état fondamental mais également des états électroniques excités du dication sont expérimentalement peuplés.

Les premiers états excités de mêmes caractéristiques générales que l'état fondamental (avec un point de selle) sont également peuplés (la mesure des KER le confirme) et conduisent principalement aux voies de fragmentation à deux corps. Les rapports de branchement prédits par ce calcul sont reportés tableau 4.5. La voie de fragmentation à 3 corps est trouvée également très sous-estimée. En fait, nous pouvons conclure que les voies de fragmentation sous estimées $D^+ + OH^+$ et $H^+ + D^+ + O$ ne sont probablement pas dans une proportion élevée peuplées par l'intermédiaire de la dissociation de l'état électronique fondamental du dication, le seul pris en compte dans ce calcul. Ce dernier semble donc conduire quasi-systématiquement à la voie $H^+ + OD^+$.

Pour l'état fondamental de X^3B_g , la simulation numérique donne l'accès aux corrélations de l'espace des phases pour chaque voie de dissociation.

$$\rightarrow H^+ + OD^+ \quad (4.26)$$

$$HOD^{2+} \rightarrow D^+ + OH^+ \quad (4.27)$$

$$\rightarrow H^+ + D^+ + O \quad (4.28)$$

La figure 4.35 fournit une image de la partie de la fonction de distribution initiale \mathcal{F} de l'espace des phases qui contribue à chacune des voies de dissociation finales.

Pour chaque paire d'atomes possible ($O - H$, $O - D$ et $H - D$), nous représentons la distribution de la distance relative et la distribution de leur impulsion relative le long de leur axe internucléaire. Les courbes en trait plein indiquent sur cette figure les valeurs moyennes des distances d'équilibre de la molécule dans l'état fondamental. Aucune corrélation forte n'est démontrée pour la voie de fragmentation $HOD^{2+} \rightarrow H^+ + OD^+$.

Les résultats reflètent en effet les distributions principalement de position et de vitesse de l'état initial d'HOD. Il correspond à la voie principale de fragmentation (90 %). A l'opposé, le cas de la voie de fragmentation $HOD^{2+} \rightarrow D^+ + OH^+$ semble plus complexe. De fortes corrélations de position relative des atomes sont mises en évidence pour pouvoir peupler cette voie *via* l'état électronique fondamental. Ces conditions correspondent à une forte compression du lien $O - D$ et de relachement du lien $O - H$. Ces conditions sont très restrictives et correspondent à une faible proportion de la distribution des positions initiales, conduisent à un rapport de branchement petit.

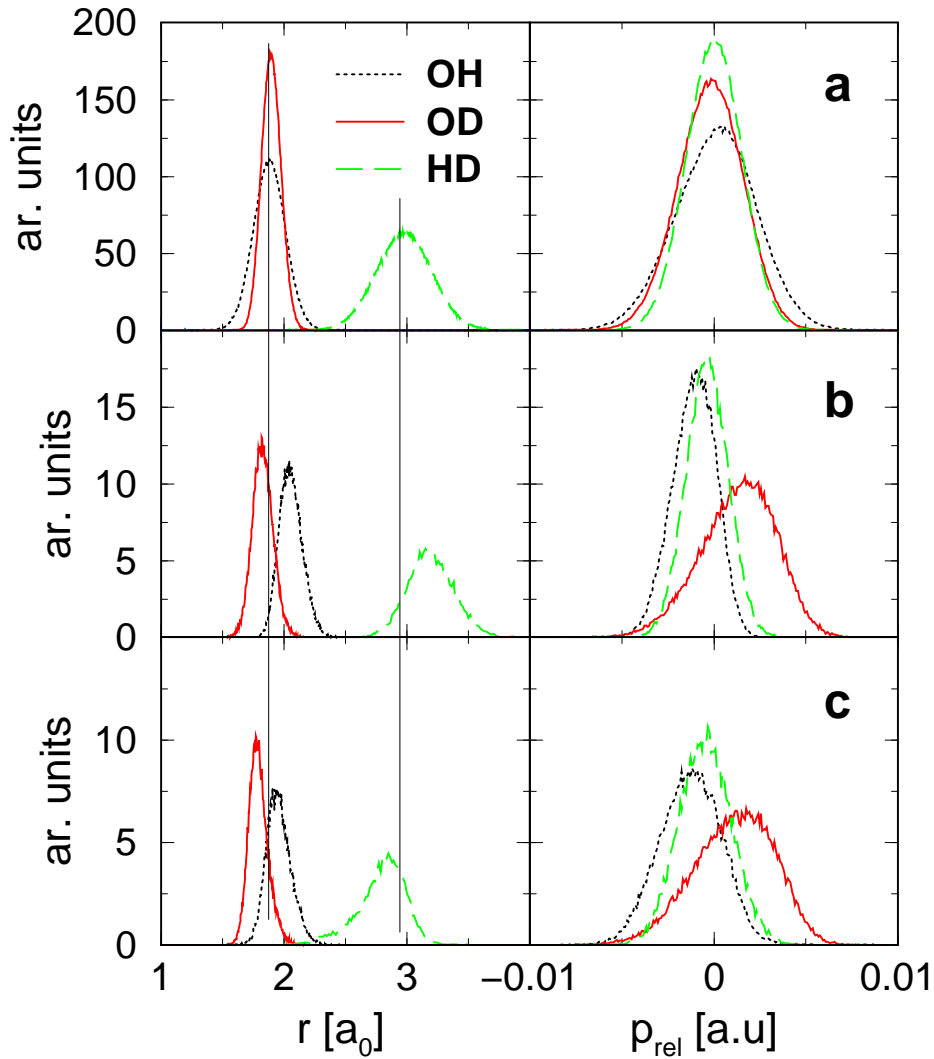


FIG. 4.35 – Simulation de la dynamique de dissociation par l'intermédiaire de l'état électronique fondamental X^3B_g de HOD^{2+} . Nous avons représenté la partie de la distribution initiale de l'espace des phases contribuant à chaque voie de fragmentation. Du côté gauche, nous trouvons les distributions des distances relatives entre les paires d'atomes. Du côté droit, nous trouvons les distributions d'impulsion relative le long de la direction de l'axe internucléaire de chaque paire d'atomes (les valeurs négatives correspondent aux atomes se rapprochant l'un de l'autre, les valeurs positives correspondent aux atomes s'éloignant l'un de l'autre). Les lignes verticales indiquent les positions moyennes d'équilibre pour l'état fondamental de HOD.

De plus, ces corrélations de position sont également associées à une vitesse relative positive entre O et D (l'atome D s'éloignant de l'atome O) et une vitesse relative négative entre O et H (l'atome H s'approchant de l'atome O). Des corrélations semblables ont également été trouvées pour la voie de fragmentation à trois corps, sauf que la distance de HD est comprimée dans ce cas-ci, ce qui correspond principalement à de plus petits angles de flexion. La prédominance de la voie $HOD^{2+} \rightarrow H^+ + OD^+$ peut être comprise par l'image simple qualitative suivante. Le fragment le plus léger H^+ est plus accéléré que l'ion D^+ . La distance OH augmente ainsi plus rapidement que la distance OD, rendant le potentiel de OD^+ attractif. Par conséquent, la concurrence entre l'élongation de la liaison $O - H$ et de la liaison $O - D$ mène, dans la plupart des cas, à la rupture de la liaison $O - H$ tandis que l'ion D^+ , toujours à proximité de l'atome de O, est piégé dans le potentiel attractif de OD^+ .

Les conditions de production des voies minoritaires $D^+ + OH^+$ et $H^+ + D^+ + O$ ne diffèrent donc que par une différence de bending de la molécule, l'ouverture ou la fermeture de cet angle conduisant à l'une ou l'autre de ces situations.

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation des données expérimentales, nous avons représenté sur la figure 4.36 les distributions de KER prévues par ce calcul. La valeur moyenne de l'énergie de la voie $HOD^{2+} \rightarrow H^+ + D^+ + O$ est trouvée autour de 3,5 eV, soit 5 eV au-dessous de la mesure expérimentale. Cette comparaison confirme que cette voie est mal décrite par l'intermédiaire de la population de l'état électronique fondamental du dication et que la prise en compte de la population des d'états répulsif situés au moins 5 eV au-dessus de l'état fondamental du dication est nécessaire pour reproduire les résultats expérimentaux. Ce résultat est conforme au faible rapport de branchement calculé comparé aux données expérimentales. Ceci conforte par ailleurs le fait que partant d'états de HOD^{2+} très excités, la fragmentation vers la voie de sortie $H^+ + D^+ + O$ conduit probablement dans une proportion élevée à la production d'oxygène neutre dans un état excité, répondant ainsi en partie à une question ouverte dans la problématique de la simulation de la radiolyse de l'eau liquide. Ce résultat infirme par ailleurs l'hypothèse de Meesungnoen *et al.* [71] postulant que l'oxygène était dans cette voie produit à 100 % dans l'état fondamental.

Les valeurs moyennes de KER pour des deux voies de fragmentation : $HOD^{2+} \rightarrow H^+ + OD^+$ et $HOD^{2+} \rightarrow D^+ + OH^+$ sont en revanche bien reproduites par le calcul. Ce bon accord global augmente la confiance que nous avons dans la description de la surface d'énergie potentielle. Nous pouvons juste noter un décalage d'énergie d'environ 1 eV vers des énergies inférieures comparées aux mesures expérimentales et à une petite sous-estimation de la largeur calculée de la distribution de KER. Cette différence n'a rien d'étonnant si nous considérons que nous savons que des états excités sont également peuplés, comme démontré par la petite proportion de la voie $HOD^{2+} \rightarrow D^+ + OH^+$ (et, naturellement, de la voie à trois corps) par l'intermédiaire de l'état électronique fonda-

mental.

Il nous apparaît par ailleurs remarquable que la séparation d'énergie entre les voies de dissociation à deux corps (1 eV) soit bien reproduite par le calcul qui tient seulement compte de la contribution de l'état fondamental. La population des états excités ne peut donc pas être invoquée pour expliquer cette différence. Afin de vérifier si les conditions initiales différentes dans l'espace des phases expliquent cet écart de 1 eV, nous avons évalué la conséquence des corrélations observées sur le schéma 4.35 sur les distributions d'énergie. Nous définissons ici $f_{H^+-OD^+}$ (resp. $f_{D^+-OH^+}$) la fonction de distribution des coordonnées initiales dans l'espace des phases menant à $H^+ + OD^+$ (resp. $D^+ + OH^+$) en voie de sortie. Nous définissons également une différence initiale moyenne E_i d'énergie comme :

$$\Delta E_i = \int (f_{H^+-OD^+} - f_{D^+-OH^+}) \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3) \right) d\vec{q}_1 d\vec{p}_1 d\vec{q}_2 d\vec{p}_2 d\vec{q}_3 d\vec{p}_3 \quad (4.29)$$

où V est l'énergie potentielle du dication. La différence moyenne E_i de valeur d'énergie est trouvée autour de 0,74 eV. Nous pouvons également calculer l'énergie interne finale des fragments (*i.e.* l'énergie de vibration des fragments moléculaires résiduels OH^+ et OD^+). Nous trouvons des valeurs internes d'énergie moyenne d'environ 1,20 eV pour le fragment de OD^+ et environ 1,65 eV pour le fragment de OH^+ correspondant à la population des mêmes niveaux vibrationnels moyens ($\nu_{OH} \approx 4$ et $\nu_{OD} \approx 4$) dans l'approximation harmonique. La différence ΔE_b est ainsi trouvée environ au environ 0,45 eV. Ce mouvement vibratoire est également associé à un mouvement de rotation du fragment moléculaire (OH^+ ou OD^+) qui porte beaucoup moins d'énergie et qui résulte de l'ouverture de l'angle de courbure. Par conséquent, la différence moyenne de KER ($\Delta E_i + \Delta E_b$) s'avère de 1,20 eV dans le cas de l'état fondamental, très proche de la différence expérimentale observée. Comme le premier état excité conduisant aux voies de fragmentation à deux corps a les mêmes caractéristiques générales que l'état fondamental, nous proposons que la proportion respective entre ΔE_i et ΔE_b soit approximativement la même dans la différence de 1 eV expérimentalement observée.

Une étude de cet effet isotopique différentiel en états peuplés du dication serait intéressante afin d'étudier la sensibilité du rapport entre les rapports de branchement de ces voies à 2 corps. Une expérience réalisée avec des ions de basse énergie pourrait dans ce but être intéressante. Sachant que la perte d'électrons par la molécule par le processus de capture électronique permet une '*ionisation*' plus douce de la molécule (*i.e.* conduit à moins d'excitation transférée et donc à la population d'états moins excités), la mesure de ce rapport corrélé à une détermination semblable des KER à haute résolution permettrait d'étudier si le rapport expérimental converge ou non vers le rapport calculé. Dans le même ordre d'idée, un calcul précis des premiers états excités de HOD^{2+} avec un degré de détail

équivalent à celui publié sur l'état fondamental permettrait de simuler la dynamique de la dissociation sur plusieurs états et donc dans des conditions plus proches des conditions expérimentales présentes.

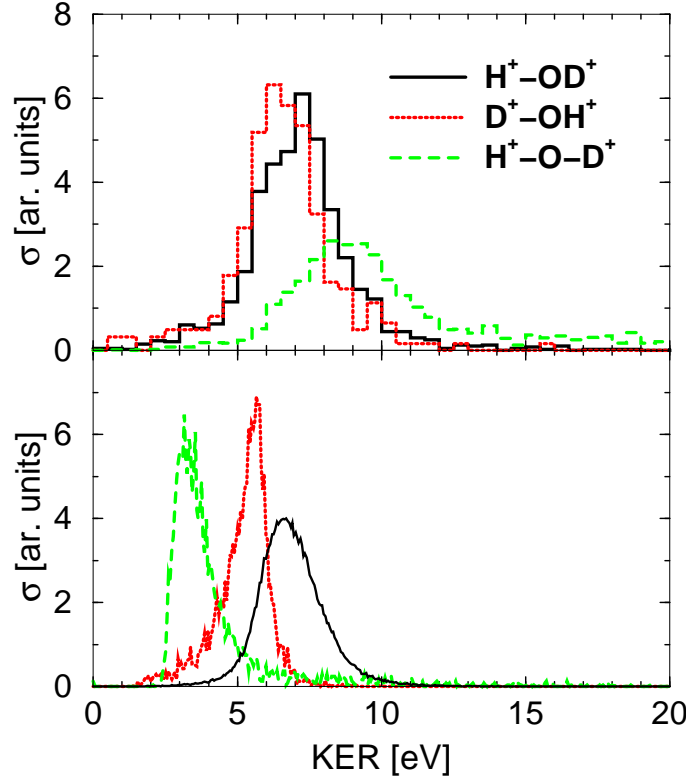


FIG. 4.36 – Distributions de KER expérimentale (panneau supérieur) et théoriques (panneau inférieur) pour trois voies de dissociation de HOD^{2+} induite par des ions Ni^{25+} à 11,7 MeV/A. Les distributions sont normalisées à une même surface totale. Les distributions calculées proviennent de la simulation de la dynamique de dissociation par l'intermédiaire de l'état électronique fondamental X^3B_g de HOD^{2+} .

4.4 Résultats préliminaires concernant l'ionisation et la dissociation d'agrégats d'eau

Nous allons dans cette dernière partie présenter les premiers résultats relatifs à l'ionisation et la dissociation d'agrégats d'eau induites par collision avec des ions Ni^{25+} de 11,7 MeV/A. Ces résultats constituent à notre connaissance la première étude du genre dans le domaine. Rappelons que l'objectif de départ est notamment d'étudier l'effet du milieu environnant une molécule d'eau sur l'ionisation multiple observée en phase gazeuse. Nous présenterons tout d'abord dans ce chapitre les spectres de temps de vol obtenus simples puis en coïncidence et présenterons les premiers spectres d'énergie sur un cas de coïncidence simple. Précisons d'emblée (comme annoncé chapitre 2) que cette expérience a été réalisée avant les tests d'optimisation de la proportion d'agrégats dans la cible produite.

Les paramètres de réglage du jet supersonique utilisé dans ces expériences sont les suivants : une température de la source $T_0 = 80^\circ\text{C}$, 1 bar d'Argon en gaz porteur et une tuyère convergente de $30\ \mu\text{m}$ de diamètre. Les lois d'échelle données chapitre 2 conduisent dans ces conditions à une valeur moyenne $\langle n \rangle$ de la taille des agrégats produits $\langle n \rangle = 1,4$. Nous sommes donc dans des conditions ne favorisant pas le processus d'agrégation, ce qui nous assure de produire des agrégats de petite taille. Évidemment, ceci ne favorise pas une grande statistique sur les différents spectres que nous allons présenter. L'utilisation de coïncidences permet cependant de sélectionner parmi ce petit nombre d'événements, des événements 'intéressants'.

4.4.1 Spectroscopie par temps de vol

La proportion de molécules présentes dans la cible produite étant grande, le spectre de masse présenté figure 4.37 ressemble beaucoup à celui obtenu pour une cible moléculaire. En particulier, des fragments O^q+ avec $1 \leq q \leq 6$ sont détectés. Ce simple temps de vol ne permet donc pas de mettre en évidence une éventuelle réduction de la proportion d'ionisation multiple par rapport à l'ionisation simple, qui pouvait être attendue dans une phase condensée du fait d'une neutralisation rapide d'une ionisation multiple primaire par capture électronique d'électrons provenant de molécules environnantes.

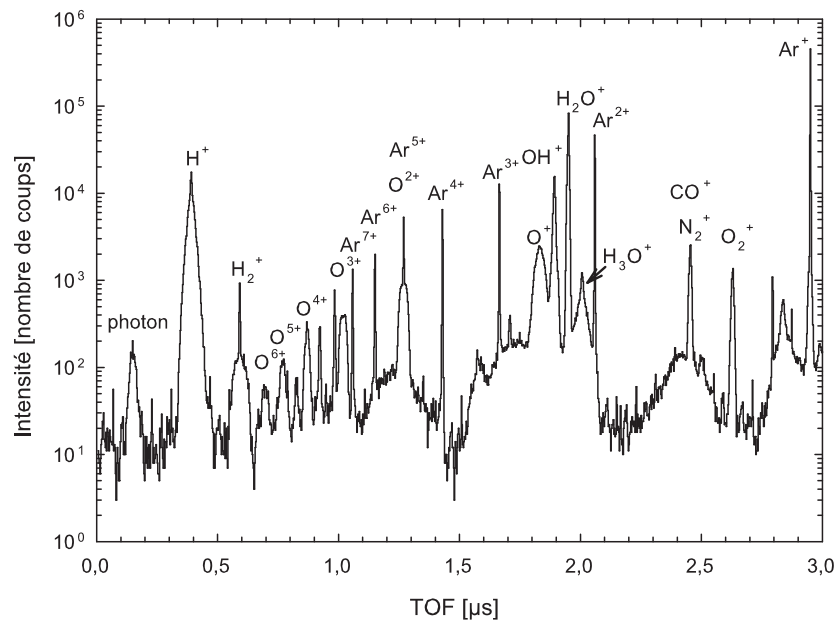


FIG. 4.37 – Spectre de masse des fragments ayant un temps de vol inférieur à $3\ \mu\text{s}$ produit lors de l'interaction entre Ni^{25+} et H_2O et $(H_2O)_n$

Cette mise en évidence ne serait possible qu'avec une proportion très supérieure d'agrégats dans le jet ou en travaillant directement depuis une surface de glace. Matsuo *et al.* ont les premiers mis en évidence une telle réduction dans le cas de l'interaction d'ions

Ar^{13+} dans la gamme du MeV/A [116]. Dans ces simples expériences de temps de vol sans coïncidence, ces auteurs ont détecté les particules éjectées depuis une surface de glace (de nombreux agrégats d'eau sont d'ailleurs émis). Une claire diminution de l'oxygène multichargé O^{q+} émis a ainsi été mise en évidence dans le cas de cette phase condensée comparativement au cas de la molécule d'eau. Cette réduction atteint un facteur 3 pour la production d' O^{2+} et un facteur 10 pour la production d' O^{3+} . Les auteurs pointent dans ce travail le fait qu'une discussion des mécanismes est difficile faute de mesure des énergies cinétiques ou des distributions angulaires des fragments émis.

La figure 4.38 présente le spectre de masse pour de plus longs temps de vol ($T > 3,9 \mu s$). Cette partie du spectre spécifique des masses les plus lourdes présente les fragments d'agrégats. L'identification de ces différents pics met en évidence la formation de fragments d'agrégats protonnés $H(H_2O)_n^+$ avec $4 \leq n \leq 24$ (sur la figure 4.38).

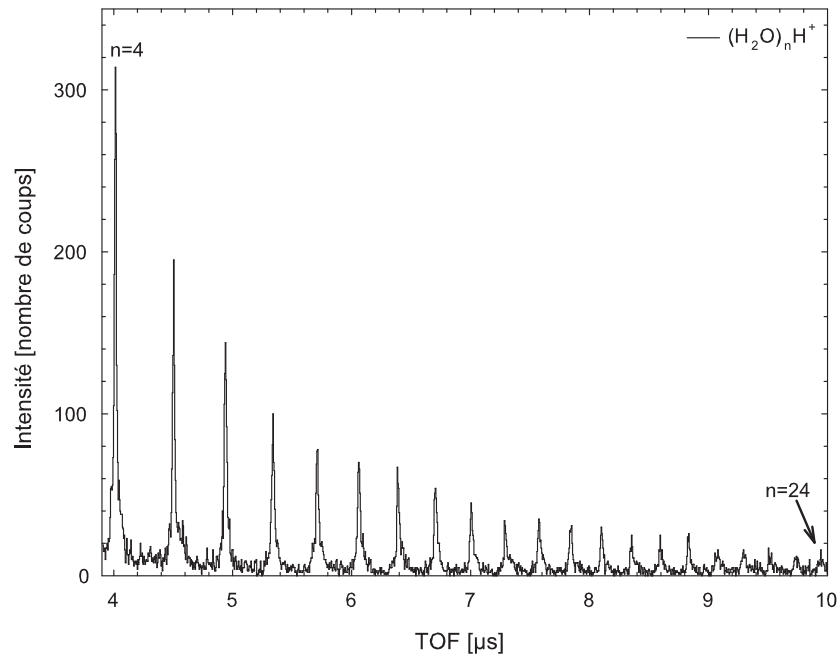
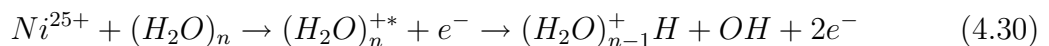


FIG. 4.38 – Spectre de masse des fragments ayant un temps de vol supérieur à $3,9 \mu s$ produit lors de l'interaction entre des ions Ni^{25+} de $11,7 \text{ MeV/A}$ et une cible de molécules et d'agrégats d'eau.

Notons d'ailleurs que de tels agrégats protonnés sont également présent sur la figure 4.37. Ces formes protonnées sont souvent notées $(H_2O)_{n-1}H_3O^+$ en raison de la grande stabilité structurale de l'ion H_3O^+ . Ce transfert de proton déjà observé dans le cas de différents rayonnement incidents est dû à un processus très rapide se produisant *via* une réaction interne au cluster du type :



Cette réaction peut être éventuellement suivie par l'évaporation de molécules neutres [117].

De telles formes protonnées ont déjà été observées dans le cas de l'interaction d'agrégats d'eau avec des lasers femtosecondes de longueur d'onde $\lambda = 780$ nm (Radi *et al.* [118]), ou par impact d'électrons (Sternovsky *et al.* [119]) par exemple.

Ce sont aussi les particules observées dans le cas de la pulvérisation de surfaces de glace (Matsuo *et al.* [116] ou Collado *et al.* [120]), ou les espèces produites par les sources électrospray conventionnelles (Tomita *et al.* [121]).

Notons que la distribution d'agrégats ainsi détectée est évidemment caractéristique de la distribution en taille initiale des agrégats dans le jet et en fournit ainsi une mesure approchée. L'évaporation de quelques molécules neutres (probablement peu [99,118]) décalent éventuellement cette distribution de 1 à 3 unités vers les petites tailles. Une décroissance exponentielle caractéristique de la production de telles formes protonnées en fonction de n est mise en évidence figure 4.39.

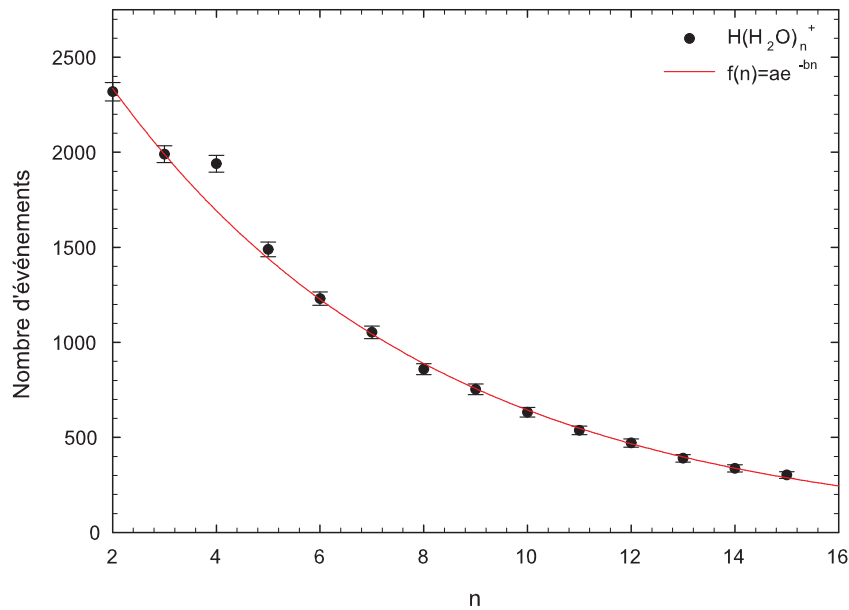


FIG. 4.39 – Intensité des agrégats d'eau en fonction de n . Les données sont représentées par des points. Un fit des données a été réalisé pour n allant de 5 à 11.

Comme noté par Matsuo *et al.* une anomalie est trouvée entre $n = 4$ et $n = 5$ avec la mise en évidence d'une forte réduction de la production de ces agrégats entre ces deux valeurs. Cette 'anomalie' est généralement attribuée à la grande stabilité de l'ion $(H_2O)_4H^+$ comparativement à son plus proche voisin $(H_2O)_5H^+$. Cet ion est en effet prédit dans une structure plane avec un ion H_3O^+ symétrique placé au centre d'un triangle composé par 3 molécules de H_2O [122]. Notons que l'anomalie suivante (pour un n plus grand) est attendue pour $n = 20$. Nous ne pouvons cependant pas confirmer le caractère 'magique' de ce nombre en raison d'une statistique insuffisante.

Deux points sont également à noter concernant ce spectre de temps de vol :

- nous n'observons pas de fragments de la forme $(H_2O)_n^+$, *i.e.* de formes non protonées. Ces agrégats n'ont été observés que dans le cas de mixtures $(H_2O)_n - (Ar)_m$ pour lesquelles l'énergie déposée en excès à l'énergie nécessaire à l'ionisation de tels systèmes est répartie à l'intérieur de l'agrégat $(Ar)_m(H_2O)_n$ et finalement convertie pour décomposer la cible en atomes d'argon, en $(H_2O)_n^+$ stables et en divers fragments $(Ar)_k(H_2O)_n^+$ [123] ;
- nous n'observons pas de fragments d'agrégats multiplement ionisés. Ceci n'est là encore pas surprenant dans la mesure où les agrégats petits produits dans cette expérience n'ont pas forcément atteint la taille critique nécessaire à la stabilisation de ces deux charges. Radi *et al.* [118] ont mesuré dans le cas de lasers femtosecondes que la taille d'apparition de fragments $(H_2O)_nH^{++}$ était de 37 (*i.e.* supérieure à la taille des agrégats produits dans cette expérience).

4.4.2 Multicoïncidences

Afin de pousser plus loin l'analyse de ces résultats, nous pouvons tirer profit des techniques de coïncidences mises en oeuvre dans cette expérience.

Une carte de coïncidences entre les deux premiers fragments détectés est de nouveau présentée figure 4.40.

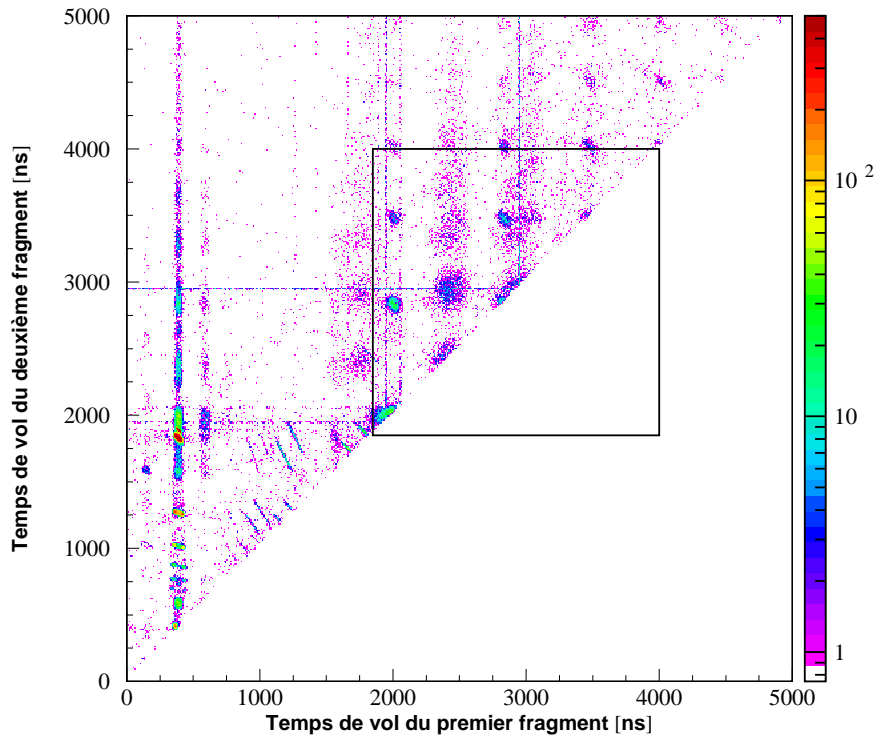


FIG. 4.40 – Carte de temps de vol du deuxième fragment en fonction du premier fragment lors de l'interaction entre des ions Ni^{25+} de 11,7 MeV/A et une cible de molécules et d'agrégats d'eau. Les coïncidences mettant en jeu des agrégats ont été isolées dans la zone délimitée par le carré.

Nous pouvons isoler sur cette représentation bidimensionnelle la zone correspondant à la détection d'agrégats. Une identification des différentes espèces en coïncidence est présentée figure 4.41. Les coïncidences sont ici localisées non plus sur de petits segments de droite (caractéristiques des fragmentation à 2 corps) mais plutôt sur des îlots de forme elliptique (caractéristiques de représentations sur lesquelles des fragments participant à cette conservation de la quantité de mouvement ne sont pas présents [12]).

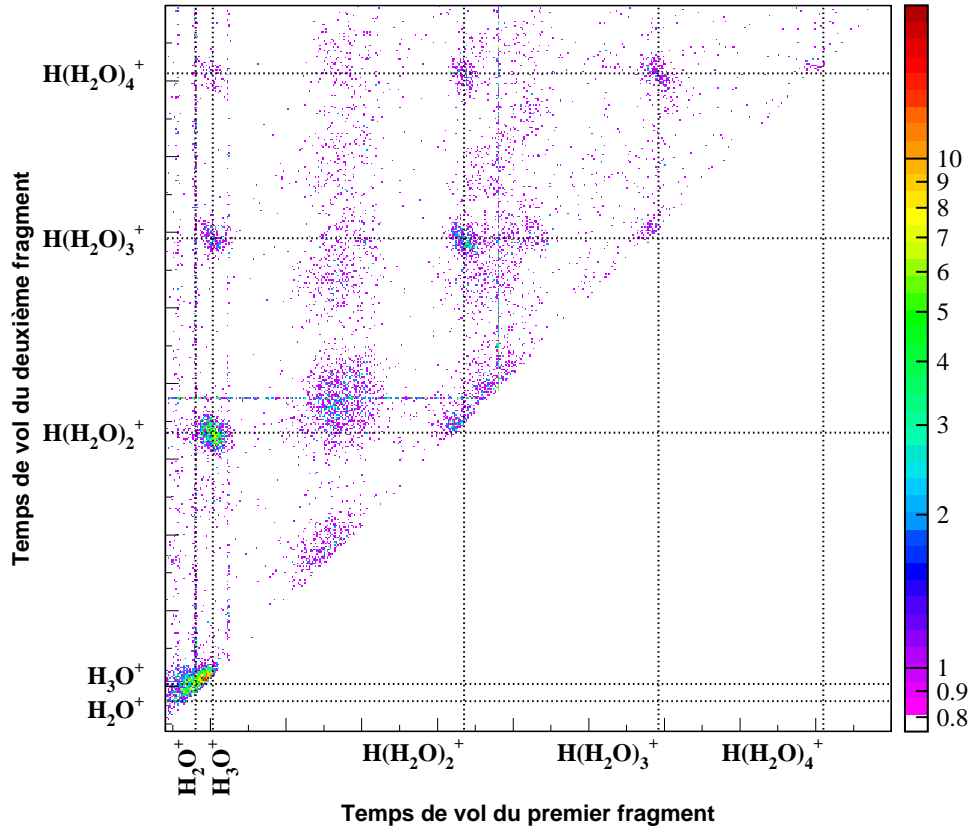


FIG. 4.41 – Identification des agrégats observés en coïncidence

Ceci signifie que d'autres fragments sont émis en coïncidence avec ceux-ci.

Nous allons ici nous focaliser sur la coïncidence entre les fragments H_3O^+ et $H_5O_2^+$ correspondant à $(H_2O)_nH^+$ avec $n=1$ et 2 respectivement. Cette voie est bien séparée d'autres contributions (cf. figure 4.41) et est la plus intense des voies détectées. Comme dans le cas des molécules, la localisation des fragments (en plus de leur temps de vol) nous donne un accès direct à la mesure de l'énergie cinétique de ceux-ci.

Cette énergie est tracée figure 4.42. Le fragment le plus léger (ici H_3O^+) emporte plus d'énergie que le plus lourd ($H_5O_2^+$) comme nous l'avons déjà vu dans le cas de la dissociation de molécules. Les valeurs les plus probables des énergies sont mesurées autour de 900 meV et 500 meV respectivement.

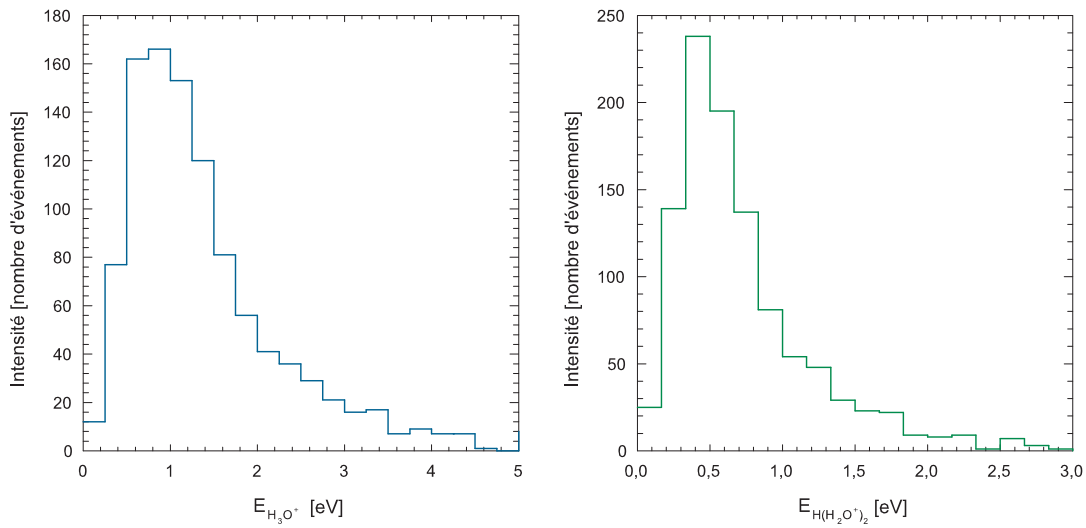


FIG. 4.42 – Distribution d'énergie cinétique des fragments H_3O^+ et $H_5O_2^+$ issus de la fragmentation d'agrégats d'eau $(H_2O)_n^+$ induite par collision avec des ions Ni^{25+} de 11,7 MeV/A.

Pour fixer les idées sur l'ordre de grandeur des intensités statistiques, notons que la double coïncidence $H_3O^+ - H_5O_2^+$ représente 733 événements. Le caractère multi-impacts du dispositif utilisé nous permet de connaître les fragments détectés en 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème} positions. . .

Dans ce cas, nous détectons 110 événements en triple coïncidence.

Ces fragments (nécessairement plus lourds) détectés en troisième position sont pour 40 % des ions $H_5O_2^+$, 40 % des ions $H_7O_3^+$, \cong 15 % des ions $H_9O_4^+$ et \cong 5 % des ions $H_{11}O_5^+$. Ceci démontre que l'ionisation multiple primaire nécessaire à la production de telles coïncidences se répartit équitablement sur les fragments d'agrégats. Ceci n'est pas très surprenant puisque les seuls fragments détectés sont ici des agrégats de taille inférieure à la taille d'apparition des fragments doublement chargés (donnée à $n=37$ dans le cas des lasers femtosecondes et probablement un peu inférieure dans le cas des ions).

Notons que si l'on impose maintenant que ces fragments H_3O^+ et $H_5O_2^+$ n'arrivent plus en 1^{er} ou 2^{ème} fragment sur le détecteur mais en deuxième et troisième puis troisième et quatrième positions, nous ne détectons jamais d'oxygène multichargé en premier ou deuxième fragment. Enfin si nous imposons de détecter un ion O^{2+} en premier fragment, nous ne détectons jamais de fragment d'agrégats en coïncidence. Ceci semble une première indication selon laquelle l'ionisation multiple primaire se répartit sur l'ensemble des fragments.

Nous avons également accès aux distributions angulaires d'émission de ces agrégats. Cette émission est de façon évidente trouvée isotrope par rapport à la direction du faisceau projectile incident. La situation serait différente dans le cas d'agrégats émis depuis une surface de glace comme montré récemment par Farenzena *et al.* [124]. Ces auteurs (dans une situation il est vrai très différente) ont mis en évidence une distribution tendant à

devenir dissymétrique lorsque n augmente, traduisant une '*mémoire*' de l'émission ionique par rapport à la direction du faisceau qui devient plus importante lorsque la masse des fragments augmente.

Conclusion

Le but de ce travail a consisté en l'étude de l'ionisation et la dissociation de molécules et d'agrégats d'eau lorsque celles-ci sont induites par collision avec des ions multichargés rapides.

La technique de mesure que nous avons utilisé pour détecter les fragments chargés issus de la dissociation des différents systèmes étudiés, repose sur une mesure de temps de vol en coïncidence couplée à une mesure des coordonnées du point d'impact des fragments sur un détecteur sensible en position. Cette technique, dite '*d'imagerie*', nous a donné accès à l'intensité des différentes voies que nous avons étudiées, aux rapports de branchement d'un état de charge donné, aux sections efficaces relatives d'ionisation, à la mesure de l'énergie ainsi qu'à la dynamique de fragmentation de ces espèces.

Concernant les sections efficaces d'ionisation et les rapports de branchement, plusieurs conclusions majeurs peuvent être retenues :

- nous confirmons ici le très fort pouvoir multi-ionisant de ces ions. L'ionisation multiple représente dans le cas des ions Ni^{25+} de 11,7 MeV/A utilisés environ 30 % des événements d'ionisation ;
- la voie majoritaire de fragmentation consécutive à des événements de double ionisation est la voie $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + H^+ + O$. Un rapport de branchement de 53 % est en effet mesuré. La double ionisation produit donc de façon importante de l'oxygène atomique, considéré comme un intermédiaire réactionnel important en ce qui concerne la production du radical HO_2 dont le rendement restait jusqu'il y a peu inexpliqué par les différentes simulations de la radiolyse de l'eau liquide par des ions de fort Transfert d'Energie Linéique. Nous n'avons pas pu déconvoluer (faute de surfaces de potentiel disponibles) les distributions d'énergie pour déterminer l'état (fondamental ou excité) dans lequel cet oxygène neutre est produit. De fortes présumptions d'une forte proportion d'oxygène dans des états excités sont néanmoins reportées ;
- une faible sensibilité des ces résultats est trouvée lorsqu'un régime de '*saturation*' des sections efficaces d'ionisation est atteint.

L'étude de la dynamique de la fragmentation de la molécule HOD induite par ces ions multichargés rapides a révélé une forte sélectivité de la rupture des liaisons. Une fois la molécule doublement ionisée, la rupture de la liaison $O-H$ est trouvée $6,5 (\pm 0,5)$ fois plus probable que celle de la liaison $O-D$. Une mesure à haute résolution de l'énergie cinétique des fragments met également en évidence une différence de 1 eV entre les énergies libérées par la dissociation en $H^+ + OD^+$ et $D^+ + OH^+$. Afin d'analyser l'ensemble de ces résultats expérimentaux, nous avons simulé la dynamique de la fragmentation sur la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental du dication H_2O^+ a permis de reproduire aussi bien la nature préférentielle de la rupture de la liaison $O-H$ que la position et le décalage des KER. Ce calcul démontre que la sélectivité provient de conditions initiales (avant ionisation de la molécule) très différentes pour chaque état final peuplé. Par exemple, la fragmentation vers la voie $D^+ + OH^+$ nécessite une compression du lien $O-D$ associée à une vitesse relative positive entre ces deux atomes, une élévation du lien $O-H$ associée à une vitesse relative négative entre les deux atomes et une ouverture de l'angle de liaison de la molécule. Rappelons que ces corrélations évidemment très contraignantes ne valent que lorsque cet état final est peuplé par dissociation de l'état fondamental du dication H_2O^+ . Le décalage en énergie entre les KER des deux voies est attribué pour partie à ces conditions initiales différentes et pour partie au fait que le lien OH^+ emmagasine plus d'énergie que le lien OD^+ .

De premiers résultats concernant l'interaction d'agrégats d'eau sont également reportés. Des mesures en coïncidence sont réalisées donnant accès aux cartes de corrélation, aux distributions en énergie et en angle des fragments émis. La mesure du spectre de masse pointe le transfert de proton rapide intra-agrégat se produisant, conduisant à l'émission de fragments agrégats protonnés. La stabilité de l'espèce $(H_2O)_n H_4^+$ est mise en évidence. Il existe par la mesure en coïncidence des différents fragments une forte indication de la répartition de l'ionisation multiple initiale sur l'ensemble des fragments détectés (une évaporation de quelques monomères neutres étant ici probable, la liaison hydrogène responsable de l'association des molécules dans l'agrégaat d'eau étant par nature faible $\cong 300$ meV).

Parmi les perspectives aujourd'hui ouvertes, citons entre autres :

- une nouvelle mesure des rapports de branchement et des sections efficaces relatives d'ionisation dans le cas d'un ion projectile moins chargé rapide dont le TEL serait entre 2 et 10 fois plus petit que les ions utilisés dans cette étude : par exemple des ions C^{6+} de 13 MeV/A disponibles au GANIL, pressentis pour être de bons candidats pour les futurs projets de hadronthérapie. Évidemment, une mesure en corrélations des fragments et de l'émission électronique serait un défi pour décrire encore plus en détail les processus primaires. Ceci est possible à l'aide du '*microscope dynamique*'

développé au sein du laboratoire, même si la réalisation d'une telle expérience serait compliquée ;

- des conditions expérimentales et théoriques plus proches pour étudier l'effet isotopique de la fragmentation de HOD^{2+} de façon différentielle avec les états excités peuplés de cet ion. Deux voies sont ici possibles : d'un point de vue expérimental, une expérience réalisée avec des ions de basse énergie permettrait de réaliser une ionisation '*plus douce*' et donc de peupler moins d'états excités se rapprochant ainsi des conditions du calcul présenté dans ce manuscrit ; d'un point de vue théorique, le calcul des surfaces de potentiel des premiers états excités du dication permettrait de simuler la dissociation sur ces différents états se rapprochant ainsi des conditions expérimentales présentées dans ce manuscrit ;
- une nouvelle expérience relative à l'ionisation d'agrégats après optimisation de la proportion d'agrégats d'eau présents dans le jet comparativement à la proportion de molécules permettrait d'observer (ou non) une réduction significative de la production d'oxygène multichargé et d'observer la répartition de la charge sur les fragments pour différentes tailles d'agrégats. Une étude de la production de fragments négatifs pourrait également être réalisée, les agrégats étant généralement présentés comme étant un état intermédiaire entre les phases gazeuse et condensée. La description de la stabilité de ces agrégats pourrait être à terme intéressante dans l'optique plus lointaine d'encager une biomolécule solvatée dans un agrégat d'eau ;
- une étude des distributions en angle et en énergie des particules éjectées par des ions de grand TEL depuis des surfaces de glace pourrait également être réalisée, pour tenter de comprendre les mécanismes de production d'ions secondaires.

Bibliographie

- [1] S. M. Pimblott and J. A. LaVerne. ‘Diffusion-Kinetic Theories for LET Effects on the Radiolysis of Water’. *J. Phys. Chem.* **vol. 98** pp. 6136–6143 (1994).
- [2] Y. Frongillo, T. Goulet, M. J. Fraser, V. Cobut, J. P. Patau and J. P. Jay-Gerin. ‘Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water : II. nonhomogeneous chemistry’. *Radiat. Phys. Chem.* **vol. 51** pp. 245–254 (1998).
- [3] D. Vernhet, J.-P. Rozet, K. Wohrer, L. Adoui, C. Stéphan, A. Cassimi and J.-M. Ramillon. ‘Excitation in swift heavy ion-atom collisions’. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 107** pp. 71–78 (1996).
- [4] A. S. Coolidge, H. M. James and R. D. Present. ‘A Study of the Franck-Condon Principle’. *J. Chem. Phys.* **vol. 4** pp. 193–211 (1936).
- [5] C. Maul and K. H. Gericke. ‘Photo induced three body decay’. *Int. Rev. Phys. Chem* **vol. 16** pp. 1–79 (1997).
- [6] B. Siegmann, U. Werner, H. O. Lutz and R. Mann. ‘Complete Coulomb fragmentation of CO_2 in collisions with $5.9\text{ MeV.u}^{-1}\text{ Xe}^{18+}$ and Xe^{43+} ’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 35** pp. 3755–3765 (2002).
- [7] M. Tarisien. *Dynamique de la fragmentation de molécules simples induite par impact d’ion multichargé*. Ph.D. thesis, Université de Caen-Basse Normandie (2003).
- [8] H. Tawara, T. Tonuma, H. Shibata, M. Kase, T. Kambara, S. H. Be, H. Kumagai and I. Kohno. ‘Production of multiply charged molecular ions ($N_2^{12+} - N_2^{14+}$) and multiply charged atomic ions (N^{6+}, N^{7+}) in energetic, heavy-ion impact on N_2 molecules’. *Phys. Rev. A* **vol. 33** pp. 1385–1388 (1986).
- [9] G. Sampoll, R. L. Watson, O. Heber, V. Horvat, K. Wohrer and M. Chabot. ‘Dissociation of multicharged CO molecular ions produced in collisions with 97-MeV Ar^{14+} : Total-kinetic-energy distributions’. *Phys. Rev. A* **vol. 45** pp. 2903–2914 (92).
- [10] K. Wohrer, G. Sampoll, R. L. Watson, M. Chabot, O. Heber and V. Horvat. ‘Dissociation of multicharged CO molecular ions produced in collisions with 97-MeV Ar^{14+} : Dissociation fractions and branching ratios’. *Phys. Rev. A* **vol. 46** pp. 3929–3934 (1992).

- [11] G. Dujardin, S. Leach, O. Dutuit, P. M. Guyon and M. Richard-Viard. ‘Double photoionization of SO_2 and fragmentation spectroscopy of SO_2^{++} studied by a photoion-photoion coincidence method’. *Chem. Phys.* **vol. 88** pp. 339–353 (1984).
- [12] C. Caraby. *Ionisation et dissociation de la molécule de monoxyde de carbone par impact d’ion lourd rapide multichargé*. Ph.D. thesis, Université de Caen-Basse Normandie (1997).
- [13] I. Ben-Itzhak, S. G. Ginther and K. D. Carnes. ‘Multiple-electron removal and molecular fragmentation of CO by fast F^{4+} impact’. *Phys. Rev. A* **vol. 47** pp. 2827–2837 (1993).
- [14] O. Heber, G. Sampoll, B. B. Bandong, R. J. Maurer, R. L. Watson, I. Ben-Itzhak, J. M. Sanders, J. L. Shynpaugh and P. Richard. ‘Multiple-electron ionization, capture, and loss by 19-MeV F^{q+} ($q=2-9$) in collisions with Ne and Ar’. *Phys. Rev. A* **vol. 52** pp. 4578–4585 (1995).
- [15] P. Jardin. *Etude des mécanismes élémentaires de transfert d’énergie au cours d’une collision entre un ion lourd rapide multi-chargé et un atome neutre*. Ph.D. thesis, CEA (1995).
- [16] A. S. Schlachter, J. W. Stearns, W. G. Graham, K. H. Berkner, R. V. Pyle and J. A. Tanis. ‘Electron capture for fast highly charged ions in gas targets : An empirical scaling rule’. *Phys. Rev. A* **vol. 27** pp. 3372–3374 (1983).
- [17] A. Cassimi, J. P. Grandin, L. H. Zhang, A. Gosselin, D. Hennecart, X. Husson, D. Leclerc, A. Lepoutre, and I. Lesteven-Vaisse. ‘Net ionisation cross sections of rare gas targets in collisions with swift highly charged ions’. *Radiat. Eff. Def. Sol.* **vol. 126** p. 21 (1993).
- [18] R. L. Watson, G. Sampoll, V. Horvat and O. Heber. ‘Kinetic-energy release in the dissociative capture-ionization of CO molecules by 97-MeV Ar^{14+} ions’. *Phys. Rev. A* **vol. 53** pp. 1187–1190 (1996).
- [19] D. Mathur, E. Krishnakumar, K. Nagesha, V. R. Marathe, V. Krishnamurthi, F. A. Rajgara and U. T. Raheja. ‘Dissociation of highly charged CO^{q+} ($q \geq 2$) ions via non-Coulombic potential energy curves’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 26** pp. L141–L146 (1993).
- [20] I. Ben-Itzhak, S. G. Ginther, V. Krishnamurthi and K. D. Carnes. ‘Kinetic-energy release in CO dissociation caused by fast F^{4+} impact’. *Phys. Rev. A* **vol. 51** pp. 391–399 (1995).
- [21] U. Werner, N. Kabachnik, V. N. Kondratyev and H. O. Lutz. ‘Orientation Effects in Multiple Ionization of Molecules by Fast Ions’. *Phys. Rev. Lett.* **vol. 79** pp. 1662–1665 (1997).

- [22] L. Adoui, C. Caraby, A. Cassimi, D. Lelièvre, J. P. Grandin and A. Dubois. ‘Fast ion-induced CO molecule fragmentation in the strong interaction regime’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 32** pp. 631–647 (1999).
- [23] F. Martin and A. Salin. ‘Excitation of helium by multicharged ions’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 28** pp. 671–683 (1995).
- [24] V. Krishnamurthi, I. Ben-Itzhak and K. D. Carnes. ‘Projectile charge dependence of ionization and fragmentation of CO in fast collisions’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 29** pp. 287–297 (1996).
- [25] C. Caraby, L. Adoui, J. P. Grandin and A. Cassimi. ‘Fragmentation of CO^+ molecular ion through dissociative excited states produced by swift multicharged heavy ion impact on CO molecules’. *Eur. Phys. J. D* **vol. 2** pp. 53–56 (1998).
- [26] D. Mathur, E. Krishnakumar, F. A. Rajgara, U. T. Raheja and V. Krishnamurthi. ‘Energy distributions of recoil ions produced in 100 MeV collisions of Si^{8+} with CO_2 and CS_2 molecules’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 25** pp. 2997–3008 (1992).
- [27] U. Werner, K. Beckord, J. Becker, H. O. Folkerts and H. O. Lutz. ‘Ion-impact-induced fragmentation of water molecules’. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 98** p. 385 (1995).
- [28] C. Caraby, A. Cassimi, L. Adoui and J. P. Grandin. ‘Expected strong angular dependence of multi ionization cross sections of diatomic molecules’. *Phys. Rev. A* **vol. 55** pp. 2450–2452 (1997).
- [29] S. L. Varghese, C. L. Cocke, S. Cheng, E. Y. Kamber and V. Frohne. ‘Investigation of internuclear axis alignment with projectile direction in recoil ion production from ion-molecule collisions’. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 40** pp. 266–269 (1989).
- [30] S. Cheng, C. L. Cocke, V. Frohne, E. Y. Kamber, J. H. McGuire and Y. Wang. ‘Angular distribution of dissociated deuterons by impact of 2-16-MeV O^{8+} ’. *Phys. Rev. A* **vol. 47** pp. 3923–3929 (1993).
- [31] J. Becker, K. Beckord, U. Werner and H. O. Lutz. ‘A system for correlated fragment detection in dissociation experiments’. *Phys. Rev. A* **vol. 337** pp. 409–415 (1994).
- [32] V. Horvat, O. Heber, R. L. Watson, R. Parameswaran and J. M. Blackadar. ‘3-D imaging of binary dissociation events induced by heavy ion impact’. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 99** pp. 94–97 (1995).
- [33] U. Werner, K. Beckord, J. Becker and H. O. Lutz. ‘3D Imaging of the Collision-Induced Coulomb Fragmentation of Water Molecules’. *Phys. Rev. Lett.* **vol. 74** p. 1962 (1995).
- [34] R. Moshhammer, M. Unverzagt, W. Schmitt, J. Ullrich and H. Schmidt-Böcking. ‘A 4π recoil-ion electron momentum analyzer : A high-resolution ‘microscope’ for the

- investigation of the dynamics of atomic, molecular and nuclear reactions'. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 108** pp. 425–445 (1996).
- [35] U. Werner, J. Becker, T. Farr and H. O. Lutz. 'How molecules and clusters explode'. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 124** p. 298 (1997).
- [36] R. Dörner, H. Bräuning, O. Jagutzki, V. Mergel, M. Achler, R. Moshhammer, J. M. Feagin, T. Osipov, A. Bräuning-Demian, L. Spielberger, J. H. McGuire, M. H. Prior, N. Berrah, J. D. Bozek, C. L. Cocke and H. Schmidt-Böcking. 'Double Photoionization of Spatially Aligned D_2 '. *Phys. Rev. Lett.* **vol. 81** pp. 5776–5779 (1998).
- [37] M. Tarisien, L. Adoui, F. Frémont, D. Lelièvre, L. Guillaume, J.-Y. Chesnel, H. Zhang, A. Dubois, D. Mathur, S. Kumar, M. Krishnamurthy and A. Cassimi. 'Ion-induced molecular fragmentation : beyond the Coulomb explosion picture'. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 33** pp. L11–L20 (2000).
- [38] L. Adoui, M. Tarisien, J. Rangama, P. Sobocinsky, A. Cassimi, J. Y. Chesnel, F. Frémont, B. G. A. Dubois, M. Krishnamurthy, S. Kumar and D. Mathur. 'HCl-induced molecule fragmentation : non-coulombic explosion and three-body effects'. *Phys. Scr.* **vol. T92** pp. 89–95 (2001).
- [39] P. Lablanquie, J. Delwiche, M.-J. Hubin-Franskin, I. Nenner, P. Morin, K. Ito, J. H. D. Eland, J.-M. Robbe, G. Gandara, J. Fournier and P. G. Fournier. 'Experimental and theoretical investigation of the spectroscopy and dynamics of multiply charged CO cations'. *Phys. Rev. A* **vol. 40** pp. 5673–5689 (1989).
- [40] H. O. Folkerts, T. Schlathölder, R. Hoekstra and R. Morgenstern. 'Dissociation of CO induced by He^{2+} ions : II. Dissociation pathways and states'. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 30** pp. 5849–5860 (1997).
- [41] P. Sobocinski, J. Rangama, J.-Y. Chesnel, M. Tarisien, L. Adoui, A. Cassimi, X. Husson and F. Frémont. 'Inner-shell electron capture mechanisms in slow $He^{2+}+CO$ and $O^{7+}+CO$ collisions'. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 34** pp. L367–L375 (2001).
- [42] K. Wohrer and R. L. Watson. 'Model calculations of multielectron ionization of O_2 molecules by fast heavy ion impact'. *Phys. Rev. A* **vol. 48** pp. 4784–4786 (1993).
- [43] U. Brinkmann, A. Reinkoster, B. Siegmann, U. Werner, H. O. Lutz and R. Mann. 'Ion-impact Induced Multiple Ionization and Fragmentation of N_2 '. *Phys. Scr.* **vol. T80** pp. 171–172 (1999).
- [44] A. Russek and J. Meli. 'Ionization phenomena in high-energy atomic collisions'. *Physica* **vol. 46** pp. 222–243 (1970).
- [45] C. L. Cocke. 'Production of highly charged low-velocity recoil ions by heavy ion bombardment of rare gas targets'. *Phys. Rev. A* **vol. 20** pp. 749–758 (1979).

- [46] N. M. Kabachnik, V. N. Kondratyev, Z. Roller-Lutz and H. O. Lutz. ‘Multiple ionization of atoms and molecules in collisions with fast ions : Ion-atom collisions’. *Phys. Rev. A* **vol. 56** pp. 2848–2854 (1997).
- [47] Z. Kaliman, N. Orli, N. M. Kabachnik and H. O. Lutz. ‘Theoretical study of orientation effects in multiple ionization of molecules by fast ion impact’. *Phys. Rev. A* **vol. 65** p. 012708 (2002).
- [48] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer and H. Schmidt-Böcking. ‘Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy : a ‘momentum microscope’ to view atomic collision dynamics’. *Phys. Rep.* **vol. 330** pp. 95–192 (2000).
- [49] C. Dimopoulou, R. Moshhammer, D. Fischer, C. Höhr, A. Dorn, P. D. Fainstein, J. R. C. L. Urrutia, C. D. Schröter, H. Kollmus, R. Mann, S. Hagmann, and J. Ullrich. ‘Breakup of H_2 in Singly Ionizing Collisions with Fast Protons : Channel-Selective Low-Energy Electron Spectra’. *Phys. Rev. Lett.* **vol. 93** p. 123203 (2004).
- [50] G. Laurent. *Etude de l’émission électronique induite par impact d’ion multichargé sur la molécule D_2* . Ph.D. thesis, Université de Caen-Basse Normandie (2004).
- [51] G. Laurent, J. Fernandez, S. Legendre, M. Tarisien, L. Adoui, A. Cassimi, X. Fléchar, F. Frémont, B. Gervais, E. Giglio, J. P. Grandin and F. Martin. ‘Complete mapping of ion-electron energy correlation in dissociative ionization of D_2 induced by ion-impact’. *Phys. Rev. Lett.* (accepté).
- [52] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dorner, L. P. H. Schmidt and H. Schmidt-Böcking. ‘Recoil-ion and electron momentum spectroscopy : reaction-microscopes’. *Rep. Prog. Phys.* **vol. 66** pp. 1463–1545 (2003).
- [53] N. Stolterfoht, B. Sulik, V. Hoffmann, B. Skogvall, J. Y. Chesnel, J. Rangama, F. Frémont, D. Hennecart, A. Cassimi, X. Husson, A. L. Landers, J. A. Tanis, M. E. Galassi and R. D. Rivarola. ‘Evidence for Interference Effects in Electron Emission from H_2 Colliding with 60 MeV/u Kr^{34+} Ions’. *Phys. Rev. Lett.* **vol. 87** p. 023201 (2001).
- [54] Z. D. Pesic, J. Y. Chesnel, R. Hellhammer, B. Sulik and N. Stolterfoht. ‘Fragmentation of H_2O molecules following the interaction with slow, highly charged Ne ions’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 37** pp. 1405–1417 (2004).
- [55] P. Sobocinski, Z. D. Pesic, R. Hellhammer, N. Stolterfoht, J.-Y. Chesnel, S. Legendre and B. Sulik. ‘Fragmentation of H_2O molecules following interaction with slow He^{2+} ions’. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 233** pp. 207–212 (2005).
- [56] P. Sobocinski, Z. D. Pesic, R. Hellhammer, N. Stolterfoht, B. Sulik, S. Legendre and J.-Y. Chesnel. ‘Fragmentation of water molecules in slow $He^{2+} + H_2O$ collisions’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 38** p. 2495 (2005).

- [57] D. Bodewits, A. G. G. M. Tielens, R. Morgenstern and R. Hoekstra. ‘Fingerprints of charge exchange between He^{2+} and water molecules’. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 235** pp. 358–361 (2005).
- [58] F. Alvarado, R. Hoekstra and T. Schlathölter. ‘Dissociation of water molecules upon keV H^+ - and He^{q+} - induced ionization’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 38** p. 4085 (2005).
- [59] B. Seredyuk, R. W. McCullough, H. Tawara, H. B. Gilbody, D. Bodewits, R. Hoekstra, A. G. G. M. Tielens, P. Sobocinski, D. Pesic, R. Hellhammer, B. Sulik, N. Stolterfoht, O. Abu-Haija and E. Y. Kamber. ‘Charge exchange and dissociative processes in collisions of slow He^{2+} ions with H_2O molecules’. *Phys. Rev. A* **vol. 71** p. 022705 (2005).
- [60] H. Luna and E. C. Montenegro. ‘Fragmentation of water by heavy ions’. *Phys. Rev. Lett.* **vol. 94** p. 043201 (2005).
- [61] G. H. Olivera, C. Caraby, P. Jardin, A. Cassimi, L. Adoui and B. Gervais. ‘Multiple ionization in the earlier stages of water radiolysis’. *Phys. Med. Biol.* **vol. 43** p. 2347 (1998).
- [62] B. Siegmann, U. Werner, H. O. Lutz and R. Mann. ‘Multiple ionization and fragmentation of H_2O in collisions with fast highly charged Xe ions’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 34** p. L587 (2001).
- [63] L. Adoui, T. Muranaka, M. Tarisien, S. Legendre, G. Laurent, A. Cassimi, J. Y. Chesnel, X. Fléhard, F. Frémont, B. Gervais, E. Giglio and D. Hennecart. ‘Swift heavy ion-induced small molecule fragmentation dynamics’. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 245** pp. 94–102 (2006).
- [64] M. Tubiana, J. Dutreix, A. Dutreix and P. Jockey. *Bases physiques de la radiothérapie et de la radiobiologie*. Masson et Cie (1963).
- [65] V. Cobut, Y. Frongillo, J. P. Patau, T. Goulet, M. J. Fraser and J. P. Jay-Gerin. ‘Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water : I. physical and physicochemical aspects’. *Radiat. Phys. Chem.* **vol. 51** pp. 229–243 (1998).
- [66] J. A. LaVerne and R. H. Schuler. ‘Track effects in the radiolysis of water : HO_2 production by 200-800 MeV carbon ions’. *J. Phys. Chem.* **vol. 96** pp. 7376–7378 (1992).
- [67] J. A. LaVerne and R. H. Schuler. ‘Track effects in radiation chemistry : production of hydroperoxy radical in the radiolysis of water by high-LET nickel-58 ions’. *J. Phys. Chem.* **vol. 91** pp. 6560–6563 (1987).
- [68] J. A. LaVerne, R. H. Schuler and W. G. Burns. ‘Track effects in radiation chemistry : production of hydroperoxy radical within the track core in the heavy-particle radiolysis of water’. *J. Phys. Chem.* **vol. 90** pp. 3238–3242 (1986).

- [69] G. Baldacchino, S. Bouffard, E. Balanzat, M. Gardès-Albert, Z. Abedinzadeh, D. Jore, S. Deycard and B. Hickel. 'Direct time-resolved measurement of radical species formed in water by heavy ions irradiation'. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 146** pp. 528–532 (1998).
- [70] C. Ferradini and J. P. Jay-Gerin. 'Does multiple ionization intervene for the production of HO_2^{\cdot} radicals in high-let liquid water radiolysis?' *Radiat. Phys. Chem.* **vol. 51** pp. 263–267 (1998).
- [71] J. Meesungnoen, A. Filali-Mouhim, N. S. N. Ayudhyaa, S. Mankhetkorn and J. P. Jay-Gerin. 'Multiple ionization effects on the yields of $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 produced in the radiolysis of liquid water with high-LET $^{12}C^{6+}$ ions : a Monte-Carlo simulation study'. *Chem. Phys. Lett.* **vol. 377** p. 419 (2003).
- [72] M. Caron, H. Rothard, M. Beuve and B. Gervais. 'Shape Analysis of Auger Electron Spectra Induced by Highly Charged Ion Impact on Carbon'. *Phys. Scr.* **vol. T92** pp. 281–283 (2001).
- [73] R. N. Barnett and U. Landman. 'Structure and Energetics of Ionized Water Clusters : $(H_2O)_n^+$, $n=2-5$ '. *J. Phys. Chem. A* **vol. 101** pp. 164–169 (1997).
- [74] C. Champion, J. Hanssen and P. A. Hervieux. 'Electron impact ionization of water molecule'. *J. Chem. Phys.* **vol. 117** pp. 197–204 (2002).
- [75] I. V. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch and C. P. Schulz. 'Photoionization of $Na(NH_3)_n$ and $Na(H_2O)_n$ clusters : A step towards the liquid phase?' *Phys. Rev. Lett.* **vol. 67** p. 1767 (1991).
- [76] G. Öhrwall, R. F. Fink, M. Tchapyguine, L. Ojamäe, M. Lundwall, R. R. T. Marinho, A. N. de Brito, S. L. Sorensen, M. Gisselbrecht, R. Feifel, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, L. J. Sæthre, N. Mårtensson, S. Svensson and O. Björneholm. 'The electronic structure of free water clusters probed by Auger electron spectroscopy'. *J. Chem. Phys.* **vol. 123** p. 054310 (2005).
- [77] F. F. Crim. 'Bond-Selected Chemistry : Vibrational State Control of Photodissociation and Bimolecular Reaction'. *J. Phys. Chem.* **vol. 100** p. 12725 (1996).
- [78] R. L. V. Wal, J. L. Scott and F. F. Crim. 'Selectively breaking the OH bond in HOD'. *J. Chem. Phys.* **vol. 92** p. 803 (1990).
- [79] Y. Cohen, I. Bar and S. Rosenwaks. 'Photodissociation of HOD ($\nu_{OD} = 3$) : Demonstration of preferential O-D bond breaking'. *J. Chem. Phys.* **vol. 102** pp. 3612–3616 (1995).
- [80] A. M. Sayler, E. Wells, K. D. Carnes and I. Ben-Itzhak. 'Velocity dependence of electron removal and fragmentation of water molecules caused by fast proton impact'. In *Application of Accelerators in Research and Industry*, vol. 576, edited by J. Duggan and I. Morgan, pp. 33–35. AIP, New-York (2001).

- [81] A. M. Sayler, J. W. Maseberg, D. Hathiramani, K. D. Carnes and I. Ben-Itzhak. ‘Bond-Rearrangement In Water Ionized By Fast Ion Impact’. In *Application of Accelerators in Research and Industry*, vol. 680, edited by J. Duggan and I. Morgan, pp. 48–51. AIP, New-York (2003).
- [82] I. Ben-Itzhak, A. M. Sayler, M. Leonard, J. W. Maseberg, D. Hathiramani, E. Wells, M. A. Smith, J. Xia, P. Wang, K. D. Carnes and B. D. Esry. ‘Bond rearrangement caused by sudden single and multiple ionization of water molecules’. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 233** pp. 284–292 (2005).
- [83] M. N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rudel and U. Becker. ‘Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high resolution ion yield spectroscopy’. *Phys. Rev. A* **vol. 59** pp. 300–306 (1999).
- [84] P. J. Richardson, J. H. D. Eland, P. G. Fournier and D. L. Cooper. ‘Spectrum and decay of the doubly charged water ion’. *J. Chem. Phys.* **vol. 84** p. 3189 (1986).
- [85] O. Atabek, M. T. Bourgeois and M. Jacon. ‘Three-dimensional analytical model for isotope effects in the photofragmentation of triatomic molecules’. *J. Chem. Phys.* **vol. 87** pp. 5870–5881 (1987).
- [86] T. J. V. Huis, S. S. Wesolowski, Y. Yamaguchi and H. F. S. III. ‘Scratching the surface of the water dication’. *J. Chem. Phys.* **vol. 110** p. 11856 (1999).
- [87] P. R. Buenker, O. Bludský, P. Jensen, S. S. Wesolowski, T. J. V. Huis, Y. Yamaguchi and H. F. Schaefer. ‘The H_2O^{++} Ground State Potential Energy Surface’. *J. Mol. Spectrosc* **vol. 198** p. 371 (1999).
- [88] K. Nobusada and K. Tanaka. ‘A theoretical study of ion dissociation of H_2O^{2+} ’. *J. Chem. Phys.* **vol. 112** pp. 7437–7442 (2000).
- [89] <http://www.ganil.fr>.
- [90] H. Pauly. *Fundamentals of Kinetic Gaz Theory*, chap. 2, pp. 45,60,63,66,73–75. In Drake and Ecker [125] (2000).
- [91] H. Pauly. *Fundamental Principles of Gas Dynamics*, chap. 3, pp. 129–136. In Drake and Ecker [125] (2000).
- [92] R. Campargue. ‘Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jets zones of silence’. *J. Phys. Chem.* **vol. 88(20)** pp. 4466–4474 (1984).
- [93] R. Campargue. *Etude par simple et double extraction de jets supersoniques purs ou dopés, des effets intervenant dans la formation d’un faisceau moléculaire de haute intensité et d’énergie comprise entre 0 et 25 eV*. Ph.D. thesis, Faculté des sciences de Paris (1970).

- [94] M. Kakiuchi. 'Distribution of isotopic water molecules, H_2O , HDO , and D_2O , in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **vol. 64** pp. 1485–1492 (2000).
- [95] O. F. Hagen. 'Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows'. *Surf. Sci.* **vol. 106** p. 101 (1981).
- [96] J. M. Soler, N. García, O. Echt, K. Sattler and E. Recknagel. 'Microcluster Growth : Transition from Successive Monomer Addition to Coagulation'. *Phys. Rev. Lett.* **vol. 49** pp. 1857–1860 (1982).
- [97] M. Ahmed, C. J. Apps, C. Hughes and J. C. Whitehead. 'Vacuum Ultraviolet Excitation of Large Water Clusters'. *J. Phys. Chem.* **vol. 98** p. 12530 (1994).
- [98] O. F. Hagen and W. Obert. 'Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets : Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas'. *J. Chem. Phys.* **vol. 56** p. 1793 (1972).
- [99] C. Bobbert, S. Schütte, C. Steinbach and U. Buck. 'Fragmentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters'. *Eur. Phys. J. D* **vol. 19** p. 183 (2002).
- [100] J. A. Goff and S. Gratch. 'Low-pressure properties of water from 160 to 212 F'. *Trans. Amer. Soc. Heat. Vent. Eng.* **vol. 52** p. 95 (1946).
- [101] H. Pauly. *Production and Diagnostics of Cluster Beams*, chap. 2, pp. 77–82. Springer (2000).
- [102] W. C. Wiley and I. H. McLaren. 'Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution'. *Rev. Sci. Instr.* **vol. 26** p. 1150 (1955).
- [103] S. E. Sobottka and M. B. Williams. 'Delay line readout of microchannel plates'. *IEEE Trans. Nucl. Science* **vol. 35** p. 348 (1988).
- [104] J. L. Wiza. 'Microchannel plate detectors'. *Nucl. Instr. and Meth.* **vol. 162** pp. 587–601 (1979).
- [105] M. V. V. Rao, I. Iga and S. K. Srivastava. 'Ionization cross-sections for the production of positive ions from H_2O by electron impact'. *J. Geophys. Res.* **vol. 100** p. 421 (1995).
- [106] K. H. Tan, C. E. Brion, P. E. V. der Leeuw and M. J. V. der Wiel. 'Absolute oscillator strengths (10–60 eV) for the photoabsorption, photoionisation and fragmentation of H_2O '. *Chem. Phys.* **vol. 29** p. 299 (1978).
- [107] B. Gervais, M. Beuve, G. H. Olivera, M. E. Galassi and R. D. Rivarola. 'Production of HO_2 and O_2 by multiple ionization in water radiolysis by swift carbon ions'. *Chem. Phys. Lett.* **vol. 410** pp. 330–334 (2005).
- [108] B. Gervais. 'Communication privée'.

- [109] C. Strömholm, H. Danared, A. Larson, M. Larsson, C. Marian, S. Rosen, B. Schimelpfennig, I. F. Schneider, J. Semaniak, A. Suzor-Weiner, U. Wahlgren and W. J. van der Zande]. ‘Imaging spectroscopy of recombination fragments of OH^+ ’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 30** pp. 4919–4933 (1997).
- [110] B. Ruscic, A. F. Wagner, L. B. Harding, R. L. Asher, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, Y. Song, X. Qian, C.-Y. Ng, J. Liu, W. Chen and D. W. Schwenke. ‘On the Enthalpy of Formation of Hydroxyl Radical and Gas-Phase Bond Dissociation Energies of Water and Hydroxyl’. *J. Phys. Chem. A* **vol. 106** pp. 2727–2747 (2002).
- [111] N. E. Henriksen, K. B. Møller and V. Engel. ‘Isotope effects in the photofragmentation of symmetric molecules : The branching ratio of OD/OH in water’. *J. Chem. Phys.* **vol. 122** p. 204320 (2005).
- [112] H. Akagi, H. Fukazawa, K. Yokoyama and A. Yokoyama. ‘Selective OD bond dissociation of HOD : Photodissociation of vibrationally excited HOD in the $5\nu_{OD}$ state’. *J. Chem. Phys.* **vol. 123** p. 184305 (2005).
- [113] S. Legendre, E. Giglio, M. Tarisien, A. Cassimi, B. Gervais and L. Adoui. ‘Isotopic effects in water dication fragmentation’. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **vol. 38** pp. L233–L241 (2005).
- [114] E. Wigner. ‘On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium’. *Phys. Rev.* **vol. 40** p. 749 (1932).
- [115] P. Jardin, A. Cassimi, J.-P. Grandin, D. Hennecart and J. P. Lemoigne. ‘Dynamics of Xe^{44+} (6.7 MeV/A) + Ar and He collisions’. *Nucl. Instr. and Meth. B* **vol. 107** pp. 41–46 (1996).
- [116] T. Matsuo, T. Tonuma, H. Kumagai, H. Shibata and H. Tawara. ‘Secondary ions produced from gaseous and frozen H_2O under energetic (MeV/amu) Ar ion impact’. *J. Chem. Phys.* **vol. 101** p. 5356 (1994).
- [117] F. Huysken, M. Kaloudis and A. Kulcke. ‘Infrared spectroscopy of small size-selected water clusters’. *J. Chem. Phys.* **vol. 104** pp. 17–25 (1996).
- [118] P. P. Radi, P. Beaud, H.-M. Frey, T. Gerber, B. Mischler and A.-P. Tzannis. ‘Femtosecond photoionization of $(H_2O)_n$ and $(D_2O)_n$ clusters’. *J. Chem. Phys.* **vol. 111** pp. 512–518 (1999).
- [119] Z. Sternovsky, M. Horányi and S. Robertson. ‘Collision cross sections of small water clusters’. *Phys. Rev. A* **vol. 64** p. 023203 (2001).
- [120] V. M. Collado, L. S. Farenzena, C. R. Ponciano, E. F. da Silveira and K. Wien. ‘Ion desorption from frozen H_2O irradiated by MeV heavy ions’. *Surf. Sci.* **vol. 569** pp. 149–162 (2004).
- [121] S. Tomita, J. S. Forster, P. Hvelplund, A. S. Jensen and S. B. Nielsen. ‘High energy collisions of protonated water clusters’. *Eur. Phys. J. D* **vol. 16** pp. 119–122 (2001).

- [122] G. M. Lancaster, F. Honda, Y. Fukuda and J. W. Rabalais. ‘Secondary Ion Mass Spectrometry of Molecular Solids. Cluster Formation during Ion Bombardment of Frozen Water, Benzene, and Cyclohexane’. *J. Am. Chem. Soc.* **vol. 101** pp. 1951–1958 (1979).
- [123] H. Shinohara, N. Nishi and N. Washida. ‘Photoionization of water clusters at 11.83 eV : Observation of unprotonated cluster ions $(H_2O)_n^+$ ($2 \leq n \leq 10$)’. *J. Chem. Phys.* **vol. 84** pp. 5561–5567 (1986).
- [124] L. S. Farenzena, P. Iza, V. M. Collado, C. R. Ponciano, T. Jalowy, K. Wien and E. F. da Silveira. ‘Cluster Desorption Angular Distribution from Frozen H_2O and CO_2 Bombarded by Fast Ions’. In *Sixth International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter SHIM 2005* (2005).
- [125] G. Drake and G. Ecker, eds. *Atom, Molecule, and Cluster Beams I : Basic Theory, Production and Detection of Thermal Energy Beams*. Springer (2000).

Étude de l'ionisation et de la dissociation d' H_2O induites par collision avec des ions multichargés rapides

Résumé

Une étude de l'ionisation et la dissociation de molécules et d'agrégats d'eau induites par des ions Ni^{25+} de 11,7 MeV/A a été réalisée par la mise en oeuvre de techniques d'imagerie. Des mesures de rapports de branchement entre les différentes voies de fragmentation, de sections efficaces d'ionisation simple et multiple et des distributions d'énergie cinétique des fragments ont été réalisées, des informations relatives à la dynamique de fragmentation extraites. L'ionisation multiple représente environ 30 % des événements d'ionisation. La double ionisation produit de façon importante de l'oxygène atomique, considéré comme un intermédiaire réactionnel important en ce qui concerne la production du radical HO_2 dont le rendement restait jusqu'il y a peu inexpliqué par les différentes simulations de la radiolyse de l'eau liquide par des ions de fort pouvoir d'arrêt. L'étude de la dynamique de la fragmentation de la molécule HOD induite par ces ions multichargés rapides a révélé une forte sélectivité de la rupture des liaisons. Une fois la molécule doublement ionisée, la rupture de la liaison O-H est trouvée 6,5 fois plus probable que celle de la liaison O-D. Un calcul semi-classique simulant la dynamique de la fragmentation sur la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental du dication H_2O^{2+} a permis de reproduire aussi bien la nature préférentielle de la rupture de la liaison O-H qu'un décalage des distributions d'énergie cinétique. De premiers résultats concernant l'interaction d'agrégats d'eau sont également reportés. Le spectre de masse pointe le transfert de proton rapide intra-agrégat se produisant, conduisant à l'émission de fragments agrégats protonnés.

Ionisation and dissociation of water induced by swift multicharged ions

Abstract

Ionization and dissociation of water molecules and water clusters induced by 11.7 MeV/A Ni^{25+} ions were carried out by imaging techniques. Branching ratios, ionisation cross sections and Kinetic Energy Released distributions have been measured together with fragmentation dynamics studies. Multiple ionization represents approximately 30 % of the ionizing events. Double ionization produces in significant way atomic oxygen, considered as a possible precursor of the large production of HO_2 radical in liquid water radiolysis by ions of high Linear Energy Transfer. We evidence a strong selectivity of bond breakage in the case of ion-induced HOD fragmentation. Once the molecule doubly ionized, the breakage of the O-H bond is found 6.5 times more probable than that of the O-D bond. A semi-classical calculation simulating the fragmentation dynamics on the potential energy surface of the ground-state of dication H_2O^{2+} makes possible to as well reproduce the preferential nature of the breakage of the O-H bond as the position and the shift of the kinetic energy distributions. First results concerning interaction with water clusters are also reported. Measurements in coincidence are carried out giving access to correlation, with the distributions in energy and angle of the emitted fragments. Mass spectrum points fast intra-cluster proton transfer, leading to the emission of protonated clusters.

Mots-clés

Interaction Ion-Molécule - Ionisation - Dissociation de molécules triatomiques - Radiolyse - Effet isotopique - Dynamique moléculaire - Agrégats d'eau

Discipline

Milieus dilués et optique fondamentale

Laboratoire

Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL)

CIRIL-GANIL

Avenue H. Becquerel, BP 5133, 14070 Caen cedex 5